

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60735

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 C 0 8 G 77/60  
 G 0 3 F 7/075

識別記号  
 5 1 1

F I  
 C 0 8 G 77/60  
 G 0 3 F 7/075 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全184頁)

(21) 出願番号 特願平9-336655

(22) 出願日 平成9年(1997)11月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-328587

(32) 優先日 平8(1996)12月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-624

(32) 優先日 平9(1997)1月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-155553

(32) 優先日 平9(1997)6月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 可児 利佳子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

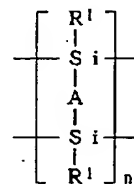
(54) 【発明の名称】 ポリシランおよびパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、有機溶媒に可溶で塗布法により容易に薄膜にすることができ、機械的強度および耐熱性に優れた薄膜が得られるポリシランを提供するとともに、このポリシランを含み、露光時に反射防止機能を示し、レジストに対するエッチング速度比が大きく、しかもドライエッチング耐性にも優れたエッチングマスクを提供する。

【解決手段】 一般式 [LPS-I] で表される繰り返し単位 (ただし、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子または置換もしくは非置換の炭化水素基であり、同一でも異なってもよい。) を有するポリシラン。

【化1】



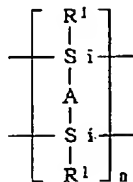
[LPS-I]

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔LPS-I〕で表される繰り返し単位

【化1】

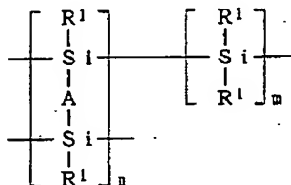


〔LPS-I〕

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され、同一でも異なっているもよい。)を有することを特徴とするポリシラン。

【請求項2】 下記一般式〔LPS-II〕で表される繰り返し単位

【化2】

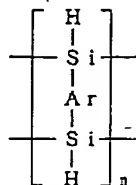


〔LPS-II〕

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なっているもよい。)を有する共重合体

【請求項3】 下記一般式〔LPS-III〕で表される繰り返し単位

【化3】



〔LPS-III〕

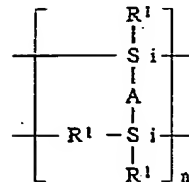
(ここで、Arは置換または非置換のアリール基およびヘテロ芳香族基から選択される。)を有することを特徴

2

とする請求項1または2記載のポリシラン。

【請求項4】 下記一般式〔LPS-V〕で表される繰り返し単位

【化4】



〔LPS-V〕

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なっているもよい。)を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリシラン。

【請求項5】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーが請求項1乃至4記載のポリシランからなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーがポリシランデンドリマーからなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーが下記一般式〔ArPs-I〕または〔ArPs-II〕

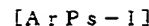
【化5】

10

20

30

40



【請求項１０】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に光環化可能な置換基を有するポリシラン膜を形

{ 0 0 0 2 }

【従来の技術】半導体デバイスの製造においては、シリコン系絶縁膜たとえば酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸窒化シリコン膜、スピンオンガラスなどの加工工程が多く存在する。これらのシリコン系絶縁膜の加工は、通常、以下のようにして行われる。すなわち、絶縁膜上にレジスト膜を形成し、露光および現像してレジストパターンを形成した後、このレジストパターンをエッチングマスクとしてドライエッチングすることにより絶縁膜を加工する。この際、露光時に所望の解像度、露光量マージンまたはフォーカスマージンを確保するために、レジストの膜厚を薄くする必要がある。しかし、レジストの膜厚を薄くしすぎると、絶縁膜のドライエッチング中にレジストパターンがエッチングされてなくなり、それ以上絶縁膜を加工できなくなるという問題がある。この問題を解決するために、絶縁膜上にエッチングマスク材料およびレジストを塗布し、レジストパターンをエッチングマスクに転写して、絶縁膜をドライエッチングする方法が採用されている。

【0003】従来、エッチングマスク材料として以下のような材料が用いられている。(a) ポリシリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系材料。(b) カーボン。(c) ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンなどの樹脂材料。

【0004】しかし、いずれのエッチングマスク材料にも問題がある。従来のエッチングマスク材料の問題点を図1および図2を参照して説明する。これらの図は、シリコン基板1上のシリコン系絶縁膜2上に、エッチングマスク3およびレジスト4を形成してパターンニングした状態を示している。

【0005】(a)のエッチングマスク材料を用いた場合、露光の際にエッチングマスクからの反射光が強く、レジスト中に強い定在波が発生して、図1に示すようにレジストパターンの側壁が波打ち形状になるという問題がある。

【0006】(b)および(c)のエッチングマスク材料は反射防止膜として機能するため上記の問題は避けられる。しかし、レジストとエッチングマスクとのエッチング速度比が小さいため、エッチングマスクのエッチング中にレジストパターンがなくなることがある。特にカーボンからなるエッチングマスクでは、図2に示すように、テーパー形状のパターンが得られるという問題がある。

【0007】また、(a)、(b)のエッチングマスク材料はCVD法またはスパッタ法で成膜するため、塗布法で成膜する場合と比較して工程が複雑になり、コスト上昇を招く。なお、(c)の材料とシリコン含有レジストとを組み合わせただけの場合には、レジストとエッチングマスクとのエッチング速度比が十分大きくなる。しかし、シリコン含有レジストは通常のレジストと比較して解像度、露光量マージンまたはフォーカスマージンが低いと

いう問題がある。

【0008】以上のように、従来は塗布法により成膜でき、露光時に反射光を抑制することができ、レジストに対するエッチング速度比が大きく、しかもドライエッチング耐性にも優れたエッチングマスク材料は知られていなかった。これに対して、ポリシランなどの有機ケイ素ポリマーは、これらの問題を解決できるエッチングマスク材料として有望である。ただし、有機ケイ素ポリマーをエッチングマスクとして用いる場合にも、当然、機械的強度や耐熱性などの特性が要求される。また、有機ケイ素ポリマーからなるエッチングマスク上にレジスト溶液を塗布してレジスト膜を形成する際には、エッチングマスクとレジストとのミキシングを防止する必要がある。

【0009】さらに、レジストを露光および現像した後、レジストパターンをマスクとして反応性イオンエッチング(RIE)によりエッチングマスクをエッチングする際に、エッチングマスクに電荷が蓄積(チャージアップ)すると、最悪の場合には絶縁膜の絶縁破壊が生じることがある。同様に、より一層の微細加工に対応するためには、レジストをいったん紫外線で露光(必要に応じて現像)した後、さらに紫外線未露光部を電子線で露光し現像して微細なパターンを形成する方法が採用される。このEB露光の際に、レジストがチャージアップすると、電子線が反発力を受けてドリフトする。この場合、露光しようとする領域以外の領域も電子線で露光されるため、所望の寸法に加工できなくなることがある。したがって、エッチングマスクを用い、しかも荷電粒子を用いた加工工程におけるチャージアップに起因する問題を解消する必要がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機溶媒に可溶で容易に薄膜にすることができ、機械的強度および耐熱性に優れたポリシランを提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造プロセスにおいてエッチングマスク材料として有機ケイ素ポリマーを用い、レジストとのミキシング防止、露光時の反射光の抑制、レジストに対する大きなエッチング速度比、優れたドライエッチング耐性、および荷電粒子を用いた加工工程におけるチャージアップ防止を実現し、微細なパターン形成を可能にすることにある。

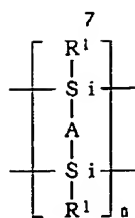
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のポリシランは、下記一般式[LPS-1]で表される繰り返し単位

【0013】

【化6】





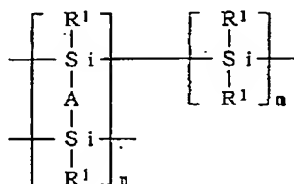
[LPS-I]

(ただし、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよい。)を有することを特徴とする。

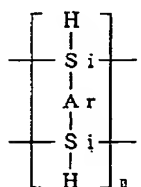
【0014】本発明のポリシランは、下記一般式[LPS-II]で表される繰り返し単位を有する共重合体でもよい。また、一般式[LPS-I]で表される繰り返し単位を有するポリシランの例として、下記一般式[LPS-III]または[LPS-V]で表される繰り返し単位を有するポリシランがある。一般式[LPS-III]または[LPS-V]で表される繰り返し単位を有するポリシランも、一般式[LPS-II]と同様な共重合体であってもよい。

【0015】

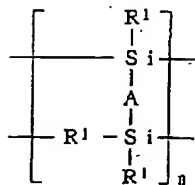
【化7】



[LPS-II]



[LPS-III]



[LPS-V]

8

ここで、一般式[LPS-III]のArは置換または非置換のアリール基およびヘテロ芳香族基から選択される。

【0016】本発明のパターン形成方法は、基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを有する。

【0017】この方法では、有機ケイ素ポリマーとして上述した一般式[LPS-I]などの繰り返し単位を有するポリシランを用いることができる。また、その他の有機ケイ素ポリマーとして、ポリシランデンドリマー、下記一般式[ArPs-I]もしくは[ArPs-II]

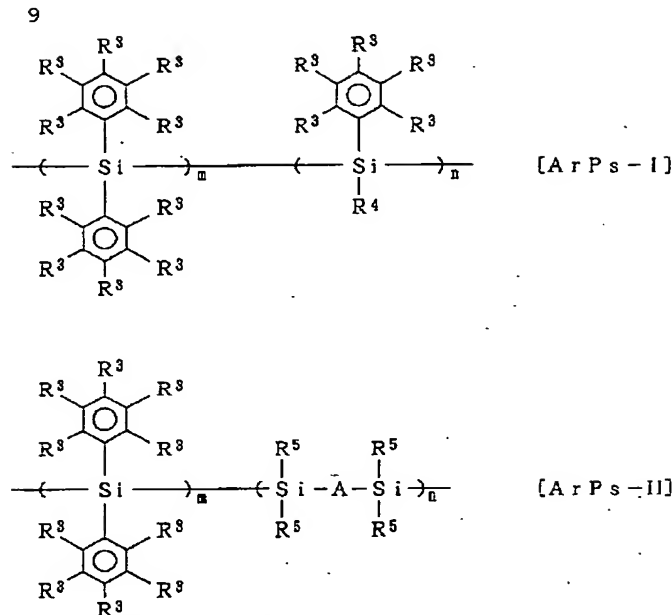
【0018】

【化8】

30

40

50



(ここで、 $R^*$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数 4 個以下の炭化水素基、シリル基およびアルコキシル基から選択され、 $R^1$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数 4 個以下の炭化水素基およびシリル基から選択され、 $R^2$  は水素原子ならびに置換または非置換のアリール基および炭素数 4 個以下の炭化水素基から選択され、 $m$  および  $n$  は正の整数である。) で表される繰り返し単位を有するポリシラン、または主鎖にシラシクロペンタジエン骨格を有するものを用いることができる。

【００１９】本発明の他のパターン形成方法は、基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に架橋可能な有機ケイ素ポリマー膜を形成し光または熱により有機ケイ素ポリマー膜を架橋させる工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを有する。

【0020】この方法では、有機ケイ素ポリマーとして、ヒドロキシメチルフェニル基もしくはそのヒドロキシ基を保護基でキャップした置換基を有するポリシラン、光環化可能な置換基を有するポリシラン、または架橋剤もしくは架橋剤および反応促進剤を添加した有機ケイ素ポリマーを用いる。

【００２１】このパターン形成方法によれば、レジスト膜の形成前に有機ケイ素ポリマー膜を架橋するので、レジストと有機ケイ素ポリマーとのミキシングを防止できるとともに、耐熱性およびエッチング耐性を向上することができる。

【００２２】本発明の他のパターン形成方法は、半導体基板上に、絶縁膜、有機ケイ素ポリマー膜およびレジス

ト膜を形成し、レジスト膜の露光および現象ならびに荷電粒子を用いた加工によりパターンを形成する方法において、前記有機ケイ素ポリマー膜に、導電性物質を添加することを特徴とする。ここで、導電性物質とは、光により電子移動を起こす物質をいう。

【0023】この方法では、有機ケイ素ポリマー膜に、光によりエレクトロン移動を起こす物質の前駆体を添加してもよい。また、有機ケイ素ポリマー膜の形成後またはレジスト膜の現象後に、気相から有機ケイ素ポリマー膜にエレクトロン移動を起こす物質をドーピングしてもよい。このような方法によれば、有機ケイ素ポリマー膜に光導電性を与えることができるので、荷電粒子を用いた加工工程を行なっても電荷を放電することができ、チャージアップに起因する問題を解消できる。

【0024】

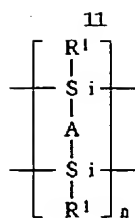
【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【００２５】本発明の主な対象は、半導体デバイスの製造時にレジスト膜の下に形成されるエッチングマスク材料である。本発明はエッチングマスクとして好適に用いることができる有機ケイ素ポリマーを提供する。なお、本発明の有機ケイ素ポリマーはレジストとして用いることもできる。本発明における有機ケイ素ポリマーは、架橋した３次元構造を有するか、または膜を形成した後に架橋可能であることが好ましい。

【0026】まず、一般式〔LPS-I〕で表される繰り返し単位を有するポリシランについて説明する。このポリシランは一次元ポリシランが架橋した3次元構造を有する。

【0027】

【化9】



[LPS-I]

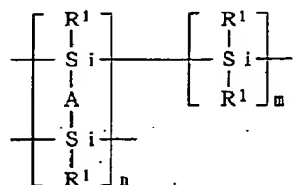
ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよい。

【0028】Aで表される2価の有機基としては、アルキリデン（たとえばメチリデン、エチリデン、イソプロピリデン）、アルキレン（たとえばエチレン、プロピレン、トリエチレン）、アリーレン（たとえばフェニレン、ピフェニレン、ナフチレン）などが挙げられる。R<sup>1</sup>が炭化水素基である場合、脂肪族炭化水素基、芳香族基、複素環基のいずれでもよい。R<sup>1</sup>としては、具体的には、メチル、エチル、プロピル、トリフルオロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、4-メトキシフェニル、4-ビフェニレン、アントラニルなどが挙げられるが、特に限定されない。本発明のポリシランは2種以上の繰り返し単位を有する共重合体も含む。

【0029】本発明に係るポリシランの架橋度は容易に調整することができる。たとえば、一般式[LPS-I]で表される2つの繰り返し単位を有する共重合体を用いてもよい。このポリシランでは、線状の繰り返し単位の導入によって架橋度を低下させることができる。

【0030】

【化10】



[LPS-II]

ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよい。この共重合体は、3種以上の繰り返し単位を有していてもよい。

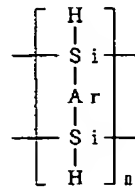
【0031】逆に架橋度を高めるために、一般式[LPS-I]または[LPS-II]におけるR<sup>1</sup>が水素であるポリシランを用いてもよい。このようなポリシランでは、Si-H部位で架橋することがあり得るため、架橋度が高くなる。特に、R<sup>1</sup>がHであり、架橋部の連結基Aがアリール基またはヘテロ芳香族基であるポリシランは、T<sub>g</sub>が高くなって耐熱性が向上する。このようなポ

12

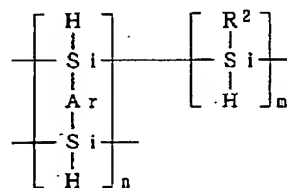
リシランは下記一般式[LPS-III]または[LPS-IV]で表される。

【0032】

【化11】



[LPS-III]



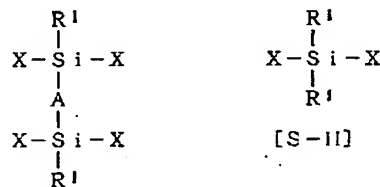
[LPS-IV]

ここで、Arは置換または非置換のアリール基およびヘテロ芳香族基から選択され、R<sup>2</sup>は置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択される。

【0033】一般式[LPS-I]で表されるポリシランは、下記一般式[S-I]で表されるシラン化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で重合させることにより合成することができる。一般式[LPS-II]で表されるポリシランは、一般式[S-I]で表されるシラン化合物と下記一般式[S-II]で表されるジハロシランとをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で重合させることにより合成することができる。一般式[LPS-III]または[LPS-IV]

【0034】で表されるポリシランも同様に合成することができる。

【化12】



[S-I]

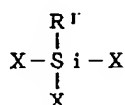
★ ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよく、XはF、Cl、BrまたはIである。一般式[S-I]で表されるシラン化合物の典型例は、Aが-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>（nは正の整数）である1, ω-ビス（ジハロシリル）アルカンであ

る。

【0035】なお、ポリシランの架橋度を調整するために、一般式〔S-II〕で表されるジハロシランの一部または全部の代わりに下記一般式〔S-III〕で表されるトリハロシランを用いてもよい。

【0036】

〔化13〕



〔S-III〕

これらのシラン化合物の重合反応はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む溶媒中で行なわれる。必要に応じて、重合触媒を添加してもよい。溶媒としては、非プロトン性極性溶媒、または非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒が用いられる。非プロトン性極性溶媒としては、エーテル系溶媒（たとえばテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン）などが挙げられる。非極性溶媒としては、炭化水素系溶媒（たとえばヘキサン、トルエン、キシレン）などが挙げられる。重合触媒としては、相間移動触媒（たとえばクラウンエーテル、クリプタンド）、銅化合物などが用いられる。

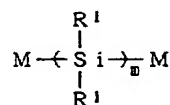
【0037】なお、一般式〔S-II〕で表されるジハロシランをアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む溶媒中に滴下して重合反応を進行させた後、一般式〔S-I〕で表されるシラン化合物を滴下してさらに重合反応

を進行させることにより、ポリシランブロック共重合体を合成してもよい。

【0038】また、一般式〔PS-M〕で表される両末端にSi-M結合（Mはアルカリ金属）を有するポリシランと、一般式〔S-I〕で表されるシラン化合物との縮重合により、ポリシランブロック共重合体を合成することもできる。一般式〔PS-M〕で表されるポリシラン（シリルジアニオン）は、一般式〔S-II〕で表されるシラン化合物や環状オリゴシランをアルカリ金属と反応させることにより調製することができる。

【0039】

〔化14〕



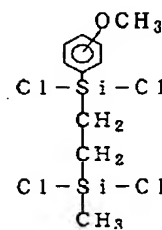
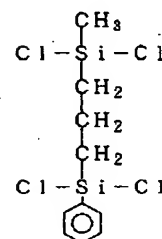
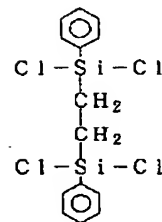
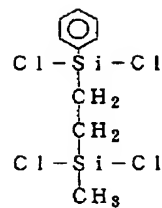
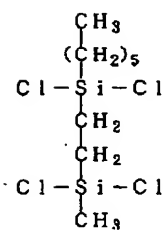
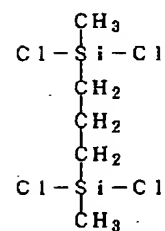
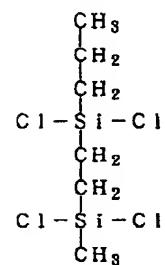
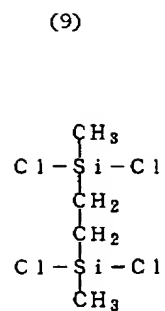
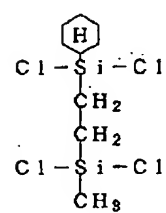
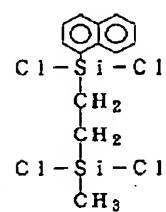
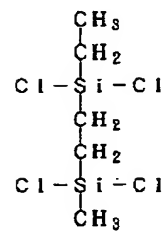
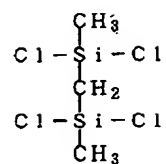
〔PS-M〕

ここで、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され、Mはアルカリ金属、mは正の整数である。

【0040】以下、一般式〔S-I〕で表されるシラン化合物および一般式〔S-II〕で表されるジハロシランの例を示す。また、一般式〔LPS-I〕、〔LPS-II〕、〔LPS-III〕および〔LPS-IV〕に含まれるポリシランの例を示す。

【0041】

〔化15〕

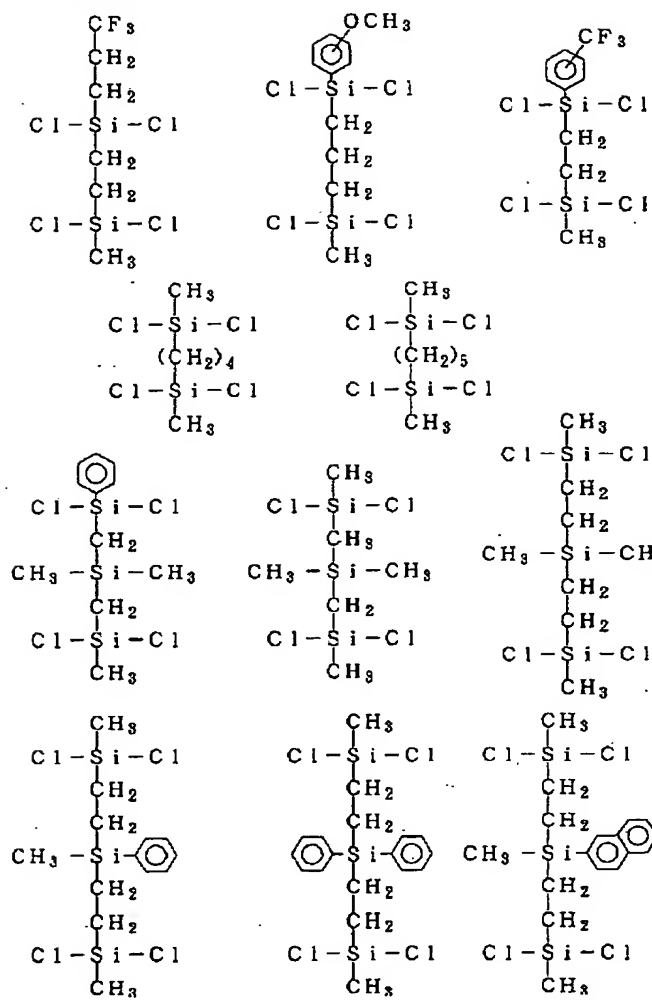


[0042]

[化16]

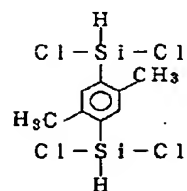
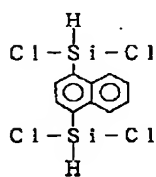
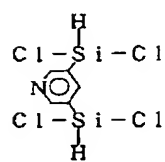
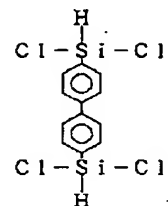
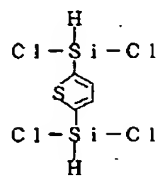
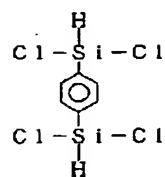
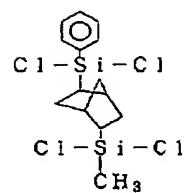
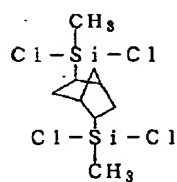
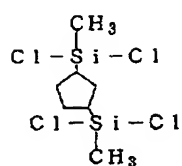
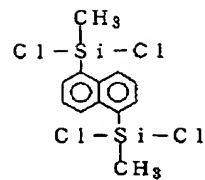
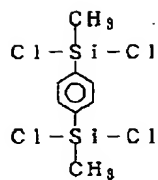
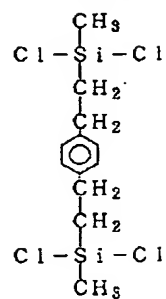
17  
[S-I] 化合物

18



[0043]

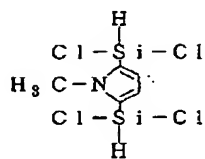
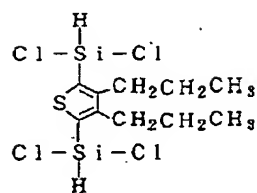
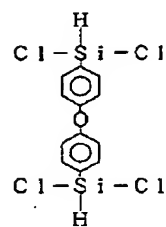
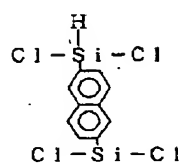
[化17]



[0044]

\*30\* [化18]

[S-I] 化合物

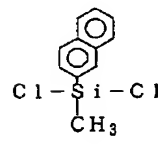
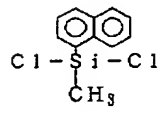
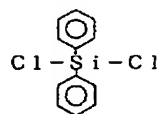
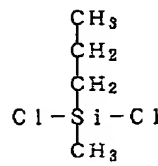
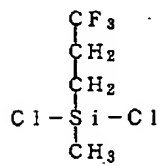
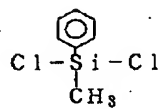
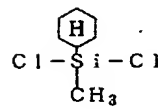
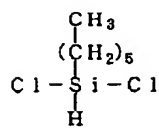
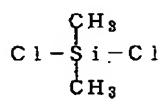
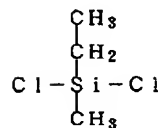
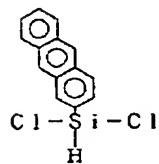
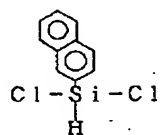
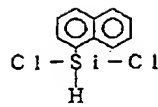
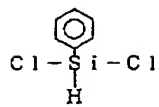
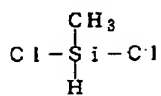


[0045]

[化19]

21  
[S-II] 化合物

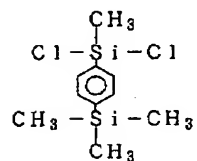
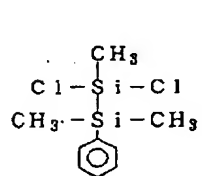
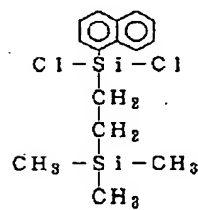
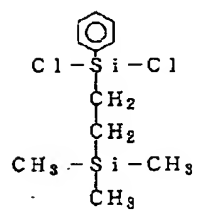
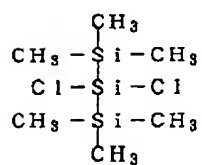
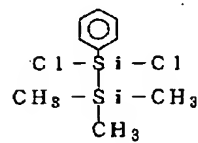
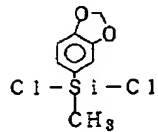
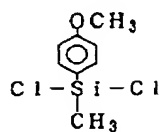
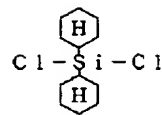
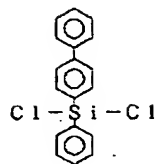
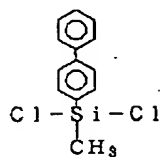
22



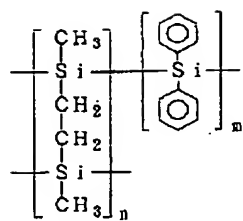
[0046]

[化20]



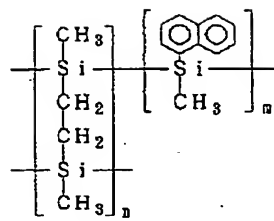


25

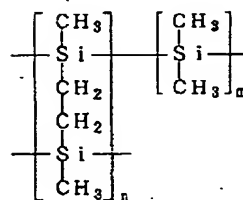


[LPS-1]

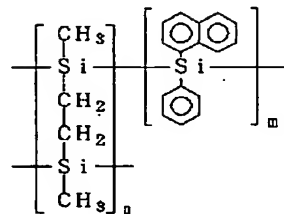
26



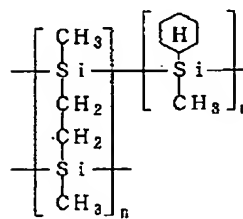
[LPS-2]



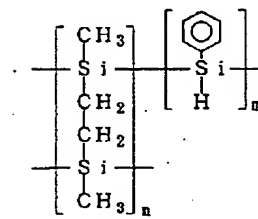
[LPS-3]



[LPS-4]



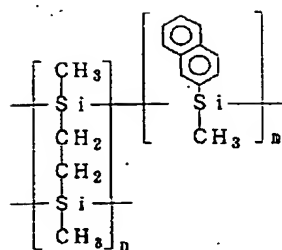
[LPS-5]



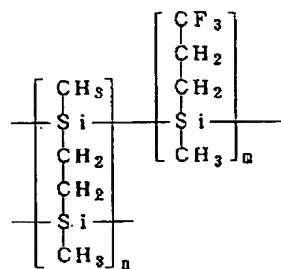
[LPS-6]

[0048]

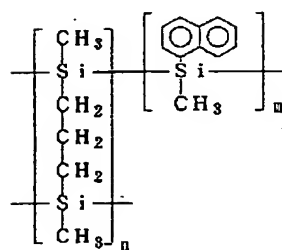
[化22]



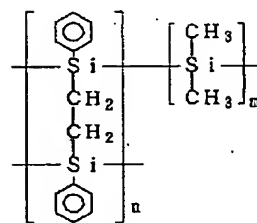
[LPS-7]



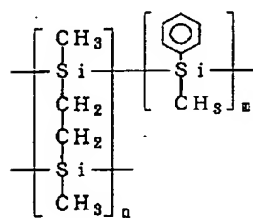
[LPS-8]



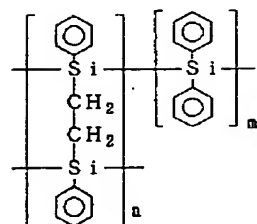
[LPS-9]



[LPS-10]



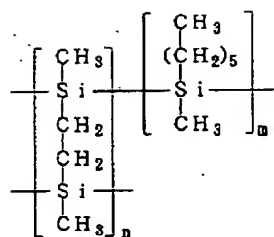
[LPS-11]



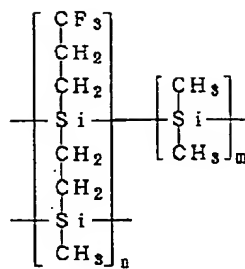
[LPS-12]

[0049]

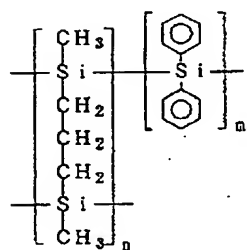
[化23]



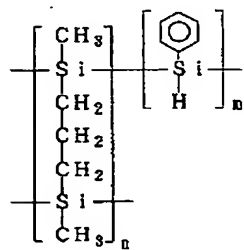
[LPS-13]



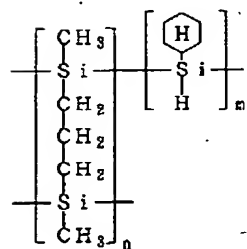
[LPS-14]



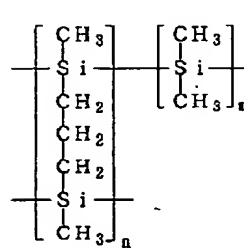
[LPS-15]



[LPS-16]



[LPS-17]

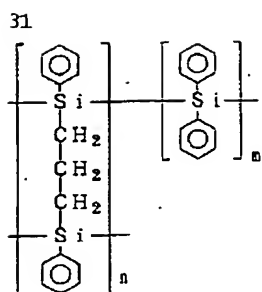


[LPS-18]

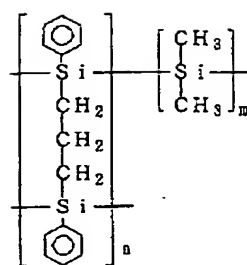
[0050]

〔化24〕

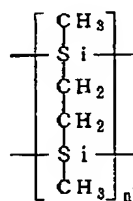
(17)



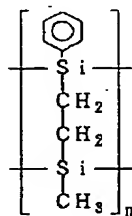
[LPS-19]



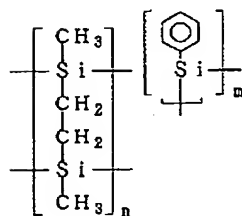
[LPS-20]



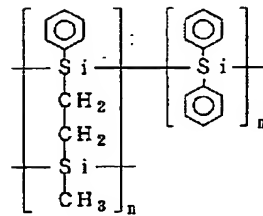
[LPS-21]



[LPS-22]



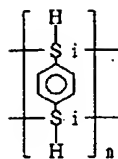
[LPS-23]



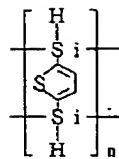
[LPS-24]

[0051]

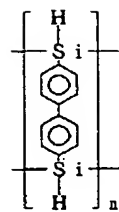
[化25]



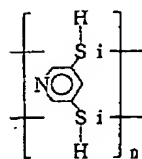
[LPS-25]



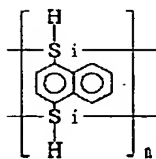
[LPS-26]



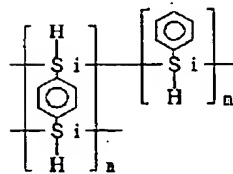
[LPS-27]



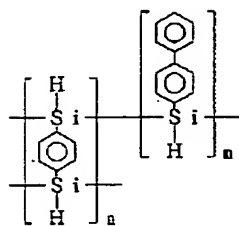
[LPS-28]



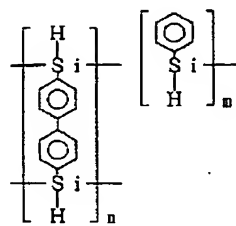
[LPS-29]



[LPS-30]



[LPS-31]

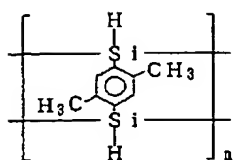


[LPS-32]

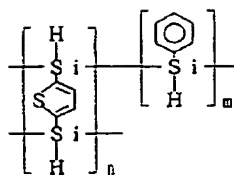
[0052]

[化26]

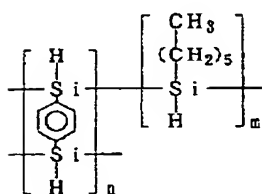
35



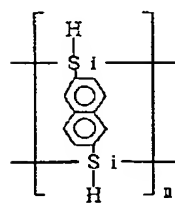
[LPS-33]



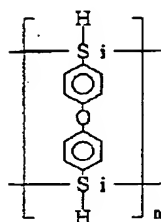
[LPS-34]



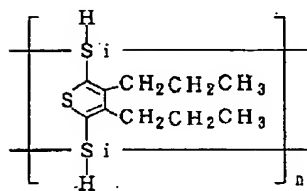
[LPS-35]



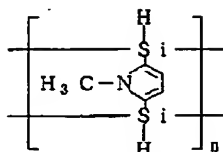
[LPS-36]



[LPS-37]



[LPS-38]

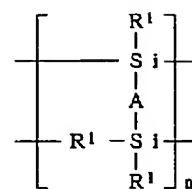


[LPS-39]

本発明においては、より架橋度の低い3次元ポリマーである、下記一般式 [LPS-V] または [LPS-VI] で表される繰り返し単位を有するポリシランを用いてもよい。

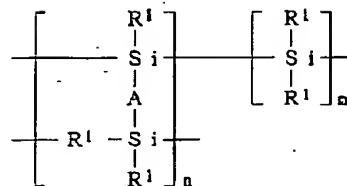
[0053]

[化27]



[LPS-V]

40



[LPS-VI]

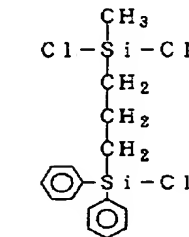
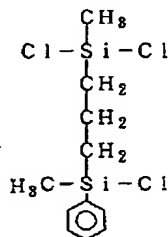
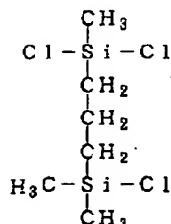
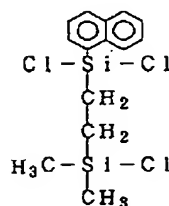
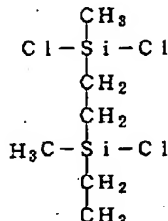
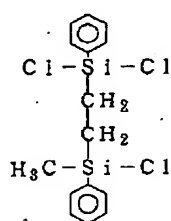
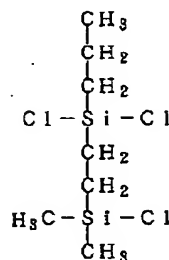
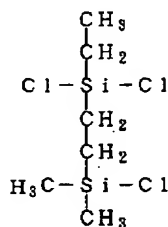
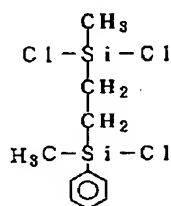
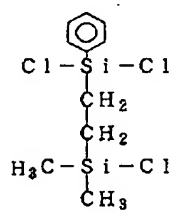
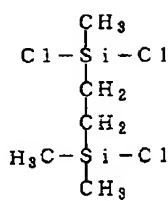
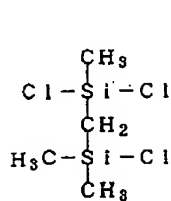
50

ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なっているもよい。

【0054】一般式 [LPS-V] で表されるポリシランは、下記一般式 [S-V] で表されるシラン化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で重合させることにより合成することができる。一般式 [LPS-VI] で表されるポリシランは、一般式 [S-V] で表されるシラン化合物と一般式 [S-II] で表されるジハロシランとをアルカリ金属またはアルカリ土類金属の存在下で重合させることにより合成することができる。この場合にも、一般式 [S-II] で表されるジハロシランの一部または全部の代わりに一般式 [S-III] で表されるトリハロシランを用いてもよい。また、上述したと同様な方法でポリシランブロック共重合体を合成してもよい。

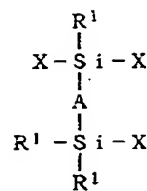
【0055】

[S-V] 化合物



【0058】

50 【化30】



[S-V]

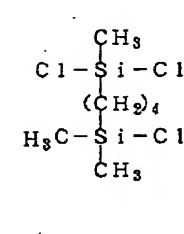
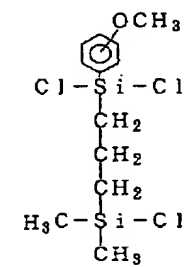
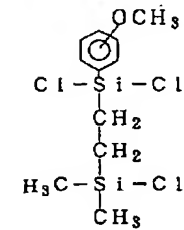
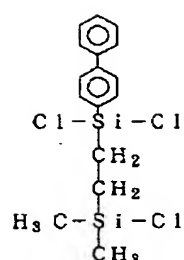
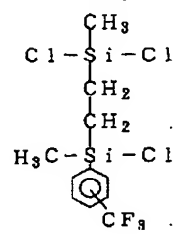
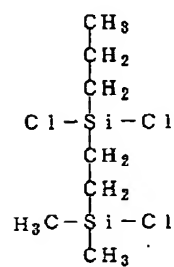
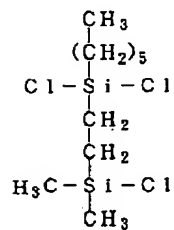
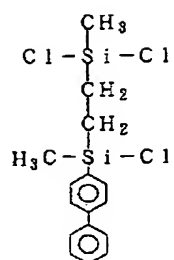
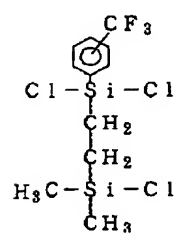
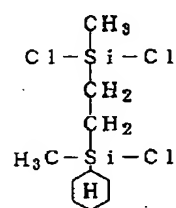
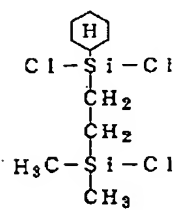
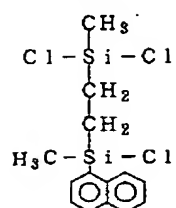
ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なっているもよく、XはF、Cl、BrまたはIである。

【0056】以下、一般式 [S-V] で表されるシラン化合物の例を示す。また、一般式 [LPS-V] および [LPS-VI] に含まれるポリシランの例を示す。

【0057】

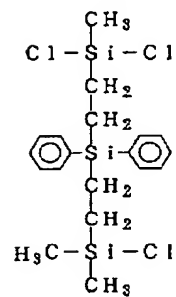
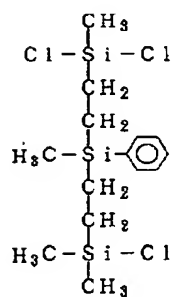
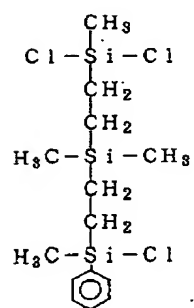
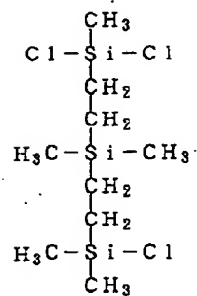
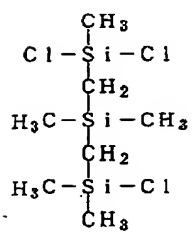
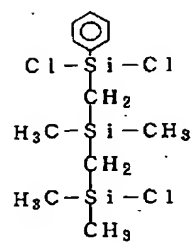
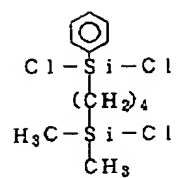
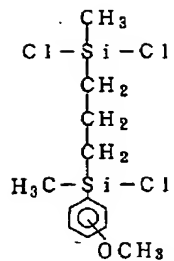
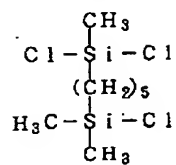
\* 【化29】





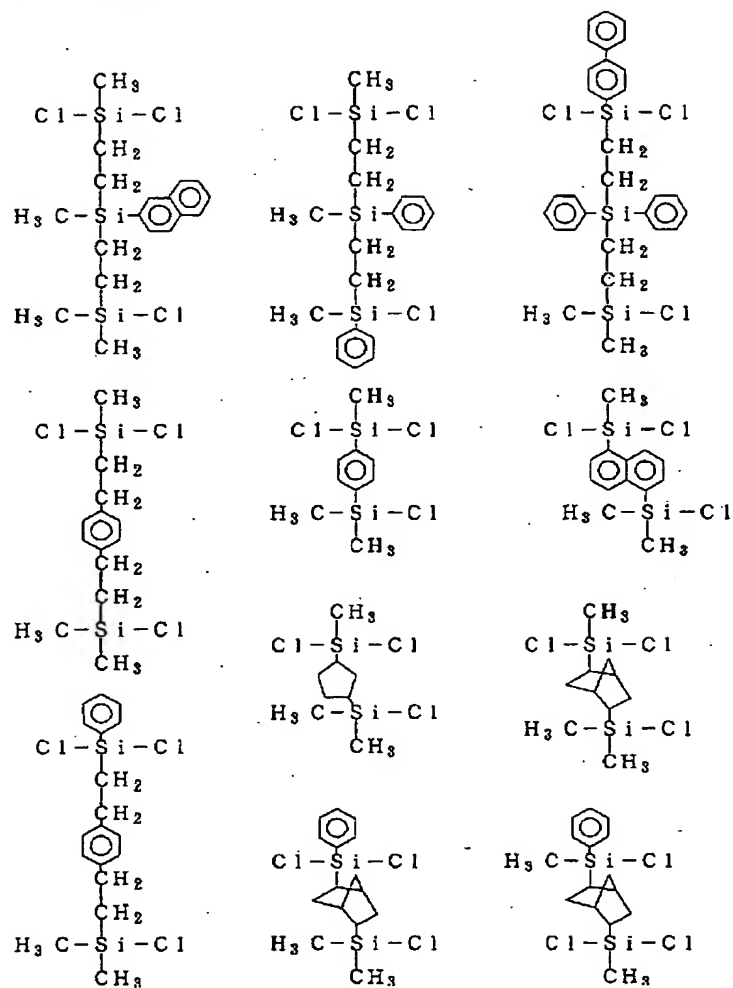
41  
[S-V] 化合物

42



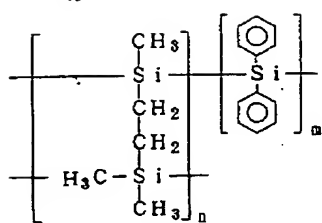
[0060]

30 [化32]



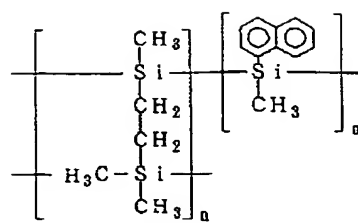
【化33】

45

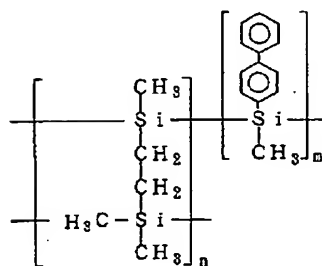


[LPS-40]

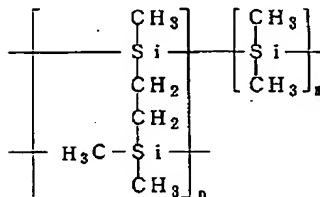
46



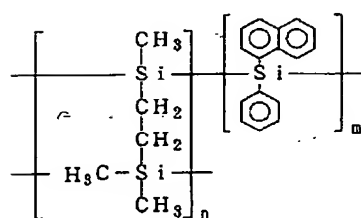
[LPS-41]



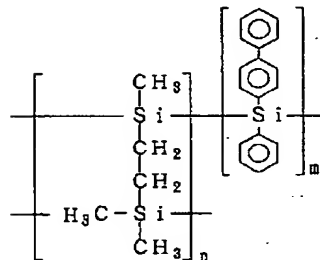
[LPS-42]



[LPS-43]



[LPS-44]

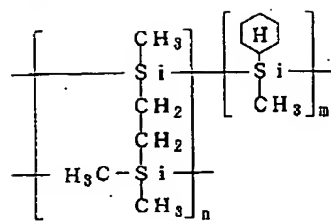


[LPS-45]

[0062]

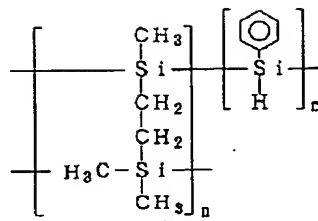
30 【化34】

47

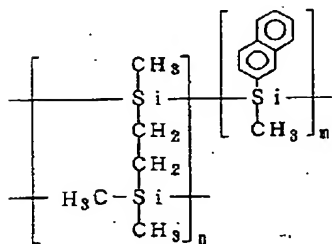


[LPS-46]

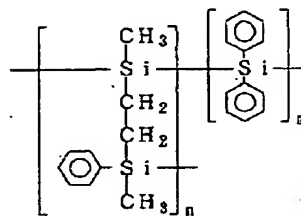
48



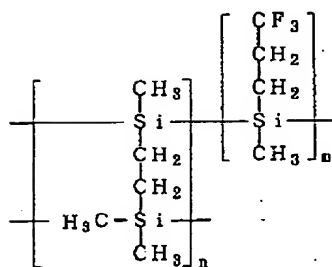
[LPS-47]



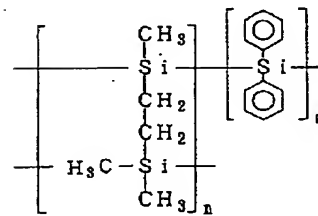
[LPS-48]



[LPS-49]



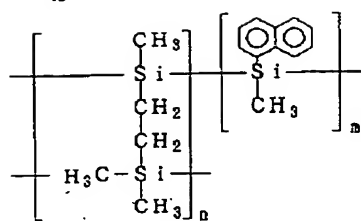
[LPS-50]



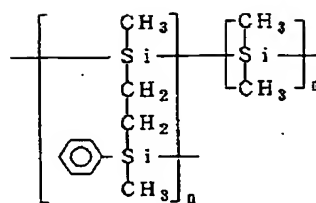
[LPS-51]

49

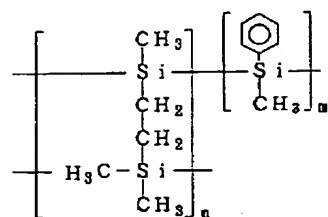
50



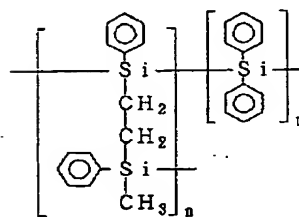
[LPS-52]



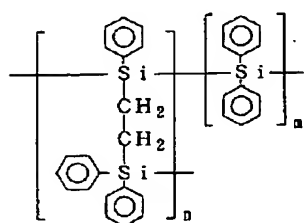
[LPS-53]



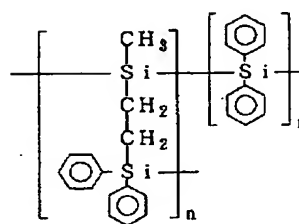
[LPS-54]



[LPS-55]



[LPS-56]

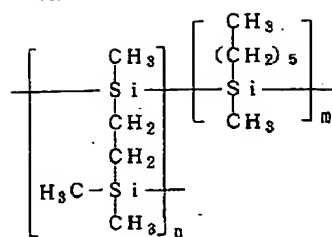


[LPS-57]

[0064]

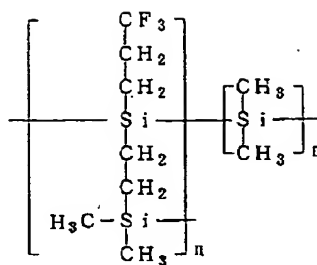
[化36]

51

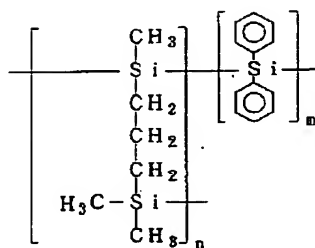


[LPS-58]

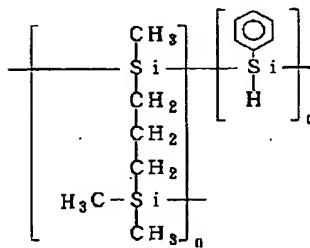
52



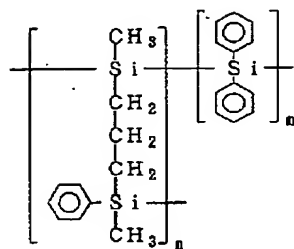
[LPS-59]



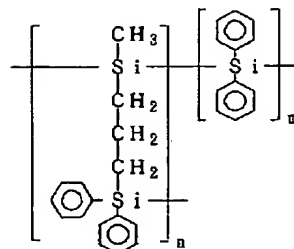
[LPS-60]



[LPS-61]



[LPS-62]

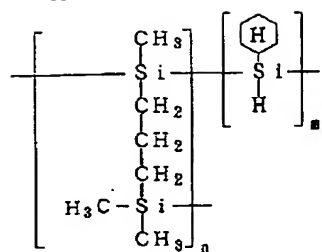


[LPS-63]

[0065]

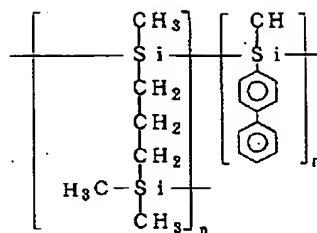
[化37]

53

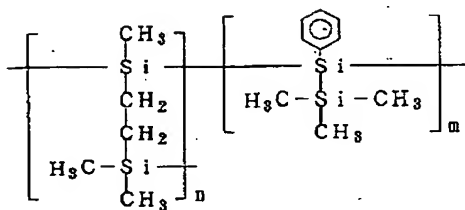


[LPS-64]

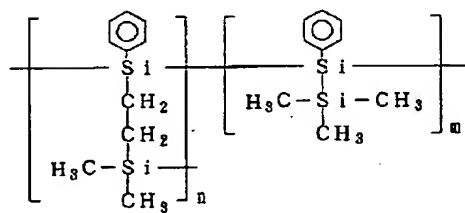
54



[LPS-65]



[LPS-66]

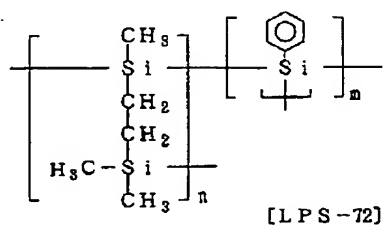
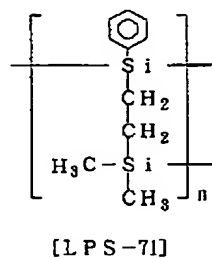
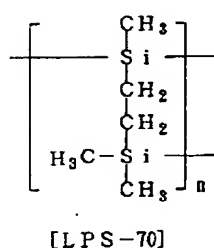
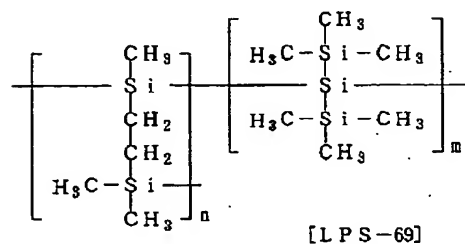
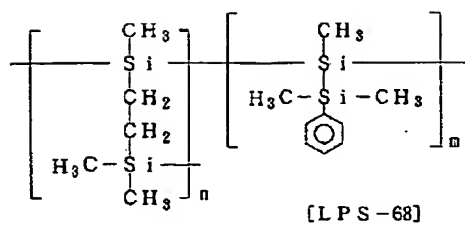


[LPS-67]

[0066]

[化38]

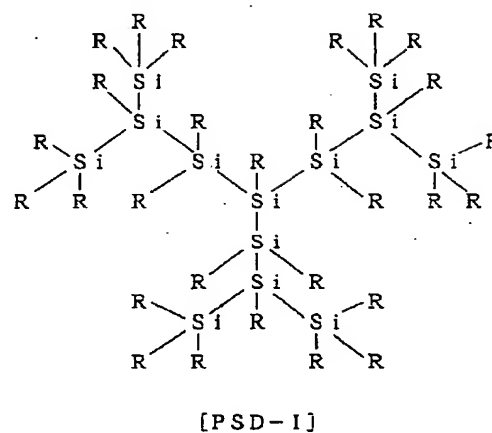




本発明においては、3次元構造を有するポリシランとして、下記一般式[PSD-I]または[PSD-II]で表されるポリシランデンドリマーを用いてもよい。また、一般式[PSD-I]または[PSD-II]で表されるポリシランデンドリマーの具体例を示す。ここで、Rは置換または非置換の炭化水素基である。

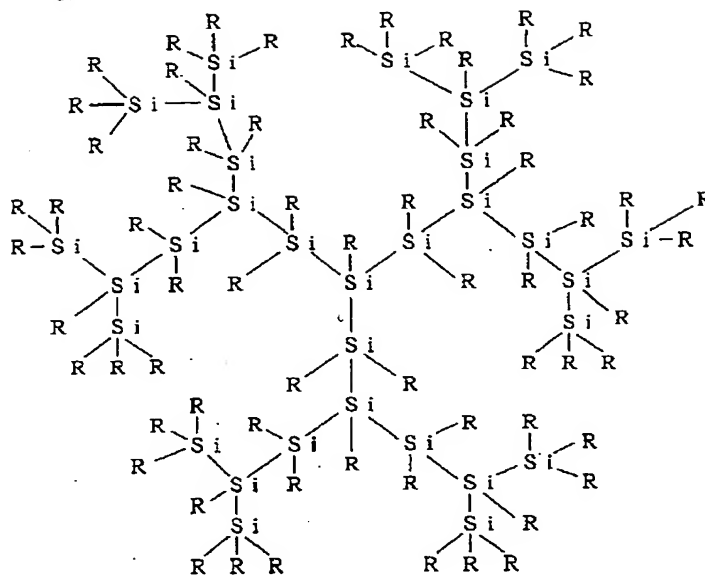
[0067]

[化39]



[0068]

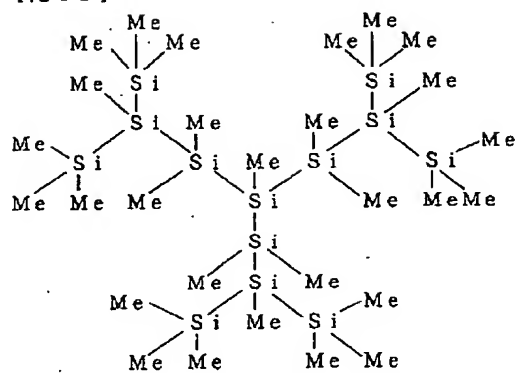
[化40]



[PSD-II]

[0069]

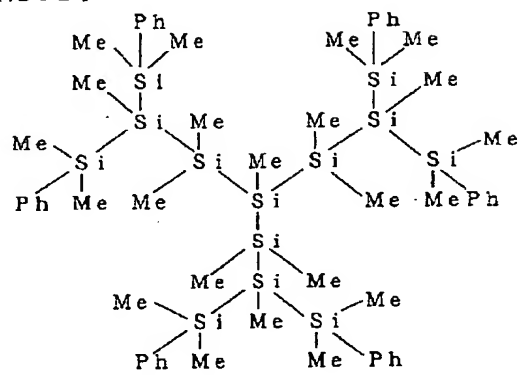
[化41]



[PSD-1]

[0070]

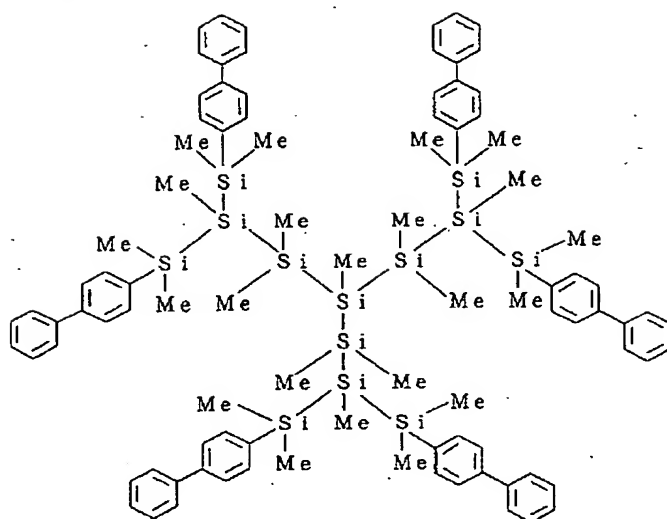
[化42]



[PSD-2]

[0071]

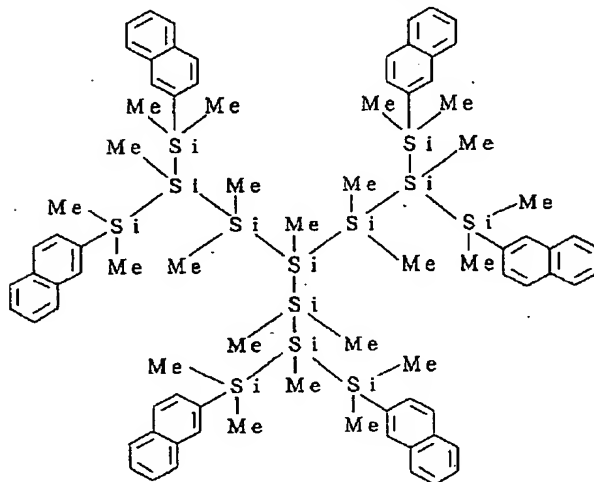
[化43]



[PSD-3]

[0072]

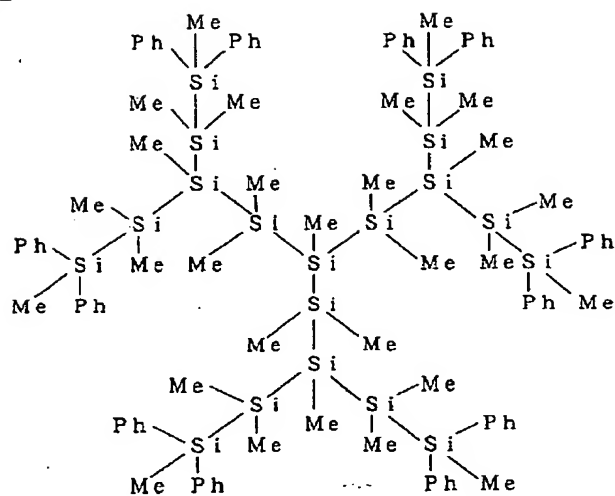
\*20\* [化44]



[PSD-4]

[0073]

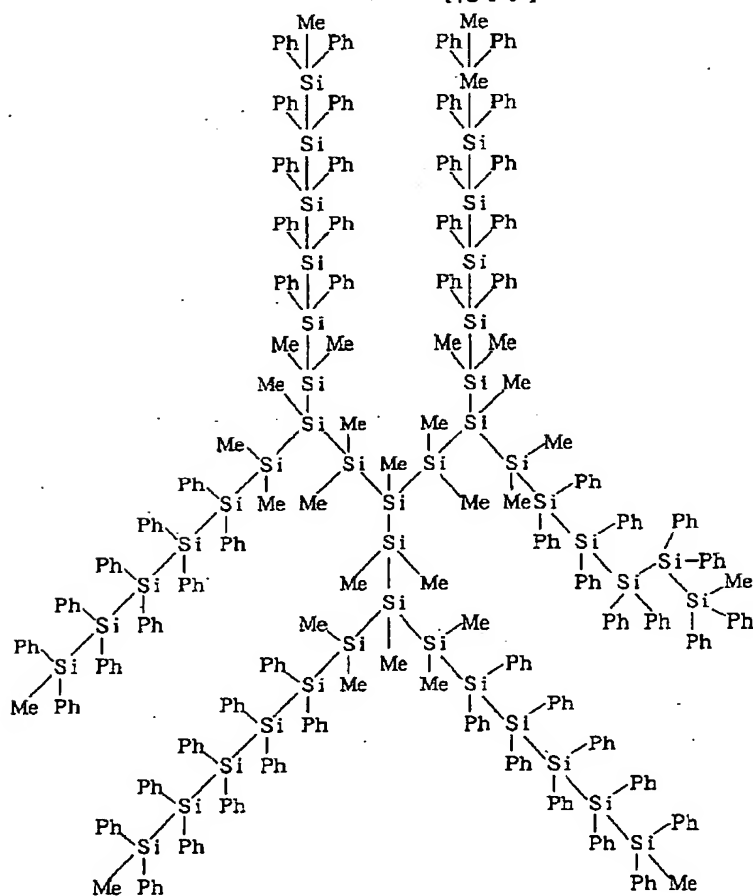
[化45]



[PSD-5]

[0074]

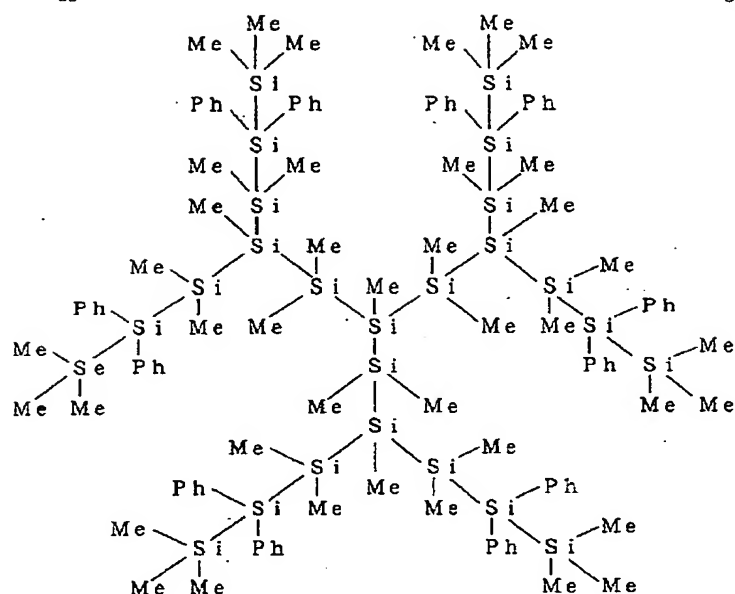
\* \* [化46]



[PSD-6]

[0075]

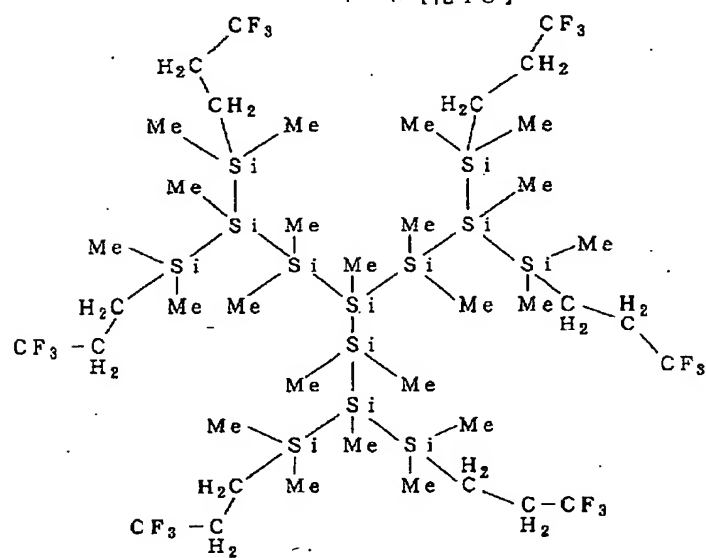
[化47]



[PSD-7]

[0076]

\* \* (化48)



[PSD-8]

[0077]

[化49]

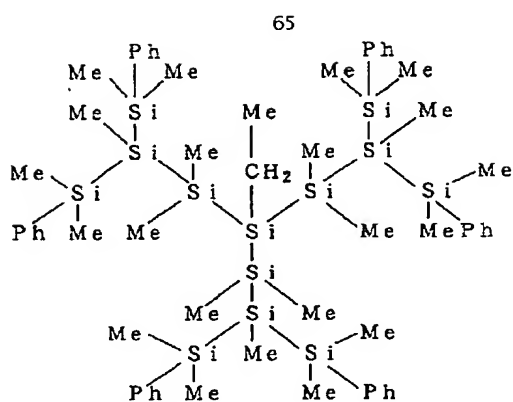
(34)

特開平 11-60735

66

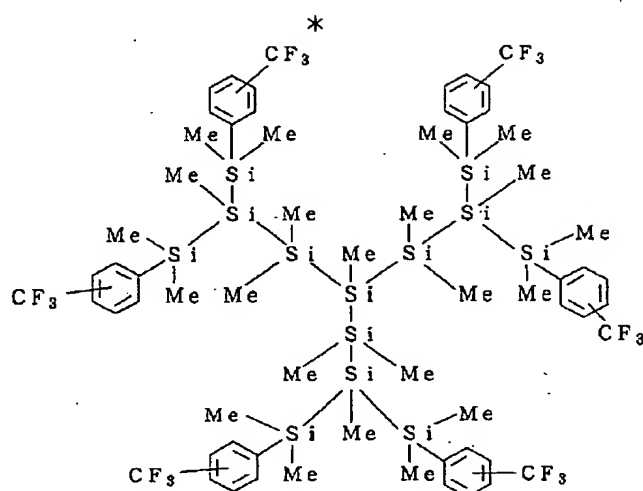
\* [0078]

[化50]



10

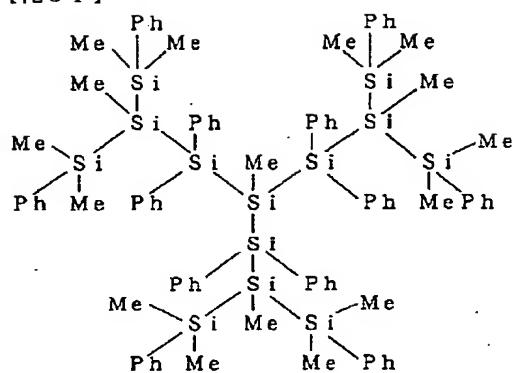
[PSD-9]



[PSD-10]

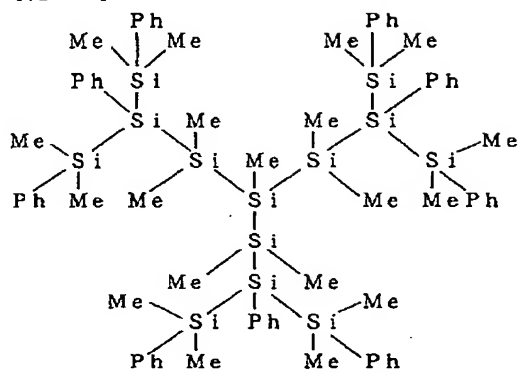
[0079]

[化51]



[PSD-11]

[化52]



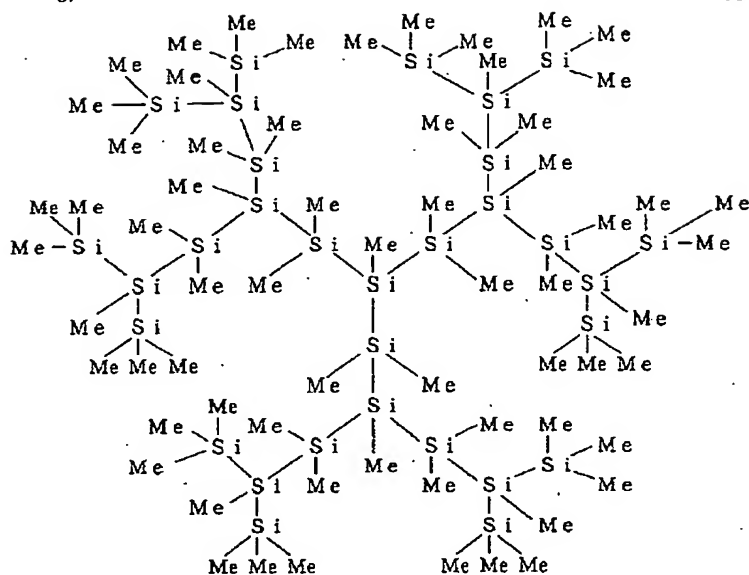
[PSD-12]

40

[0080]

[0081]

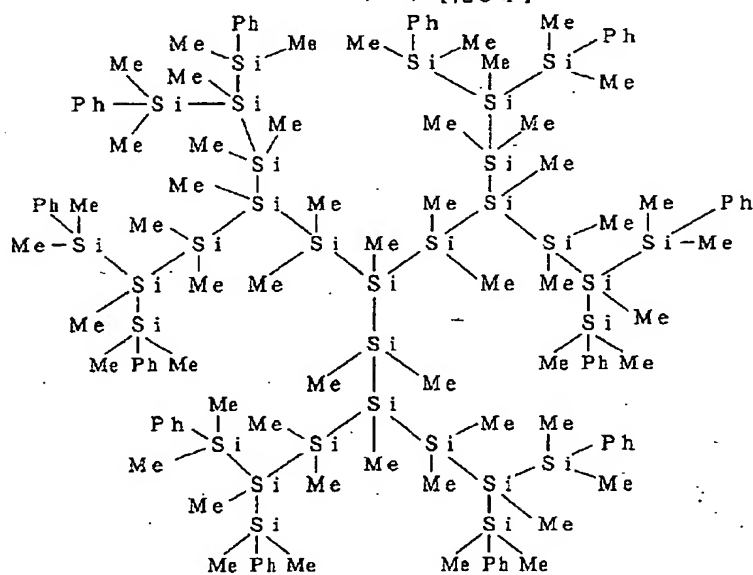
[化53]



[PSD-13]

[0082]

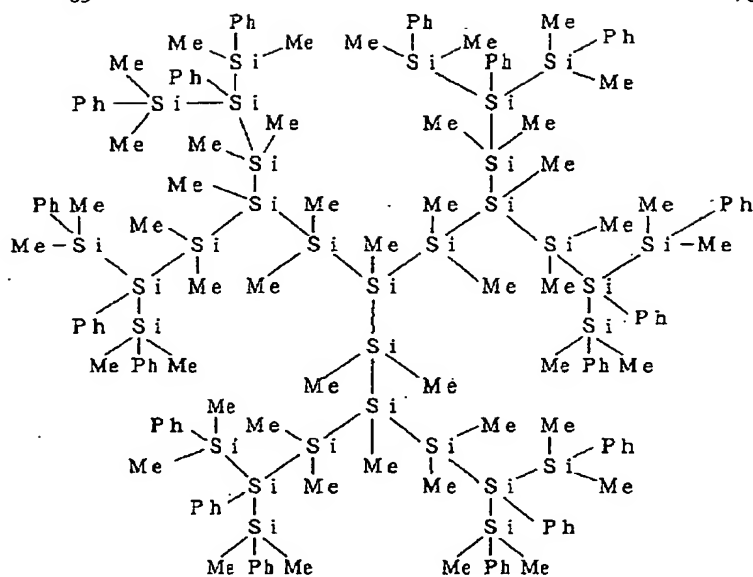
\* \* [化54]



[PSD-14]

[0083]

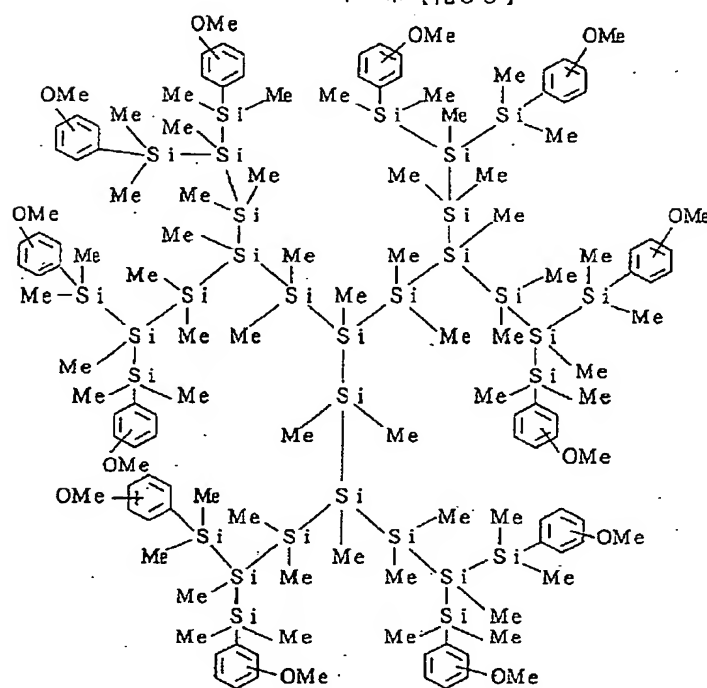
[化55]



[PSD-15]

[0084]

\* \* [化56]

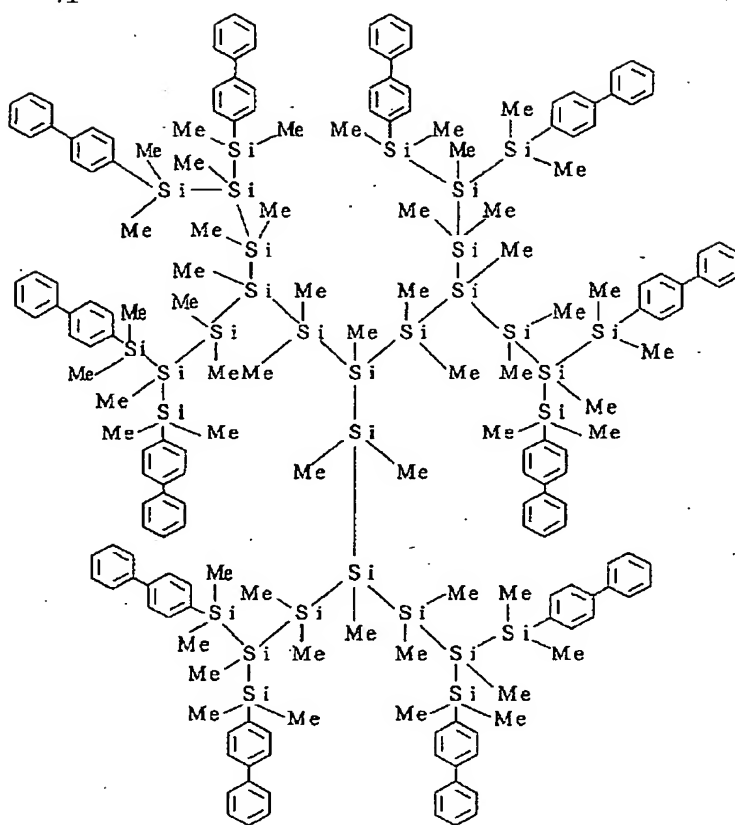


[PSD-16]

[0085]

[化57]

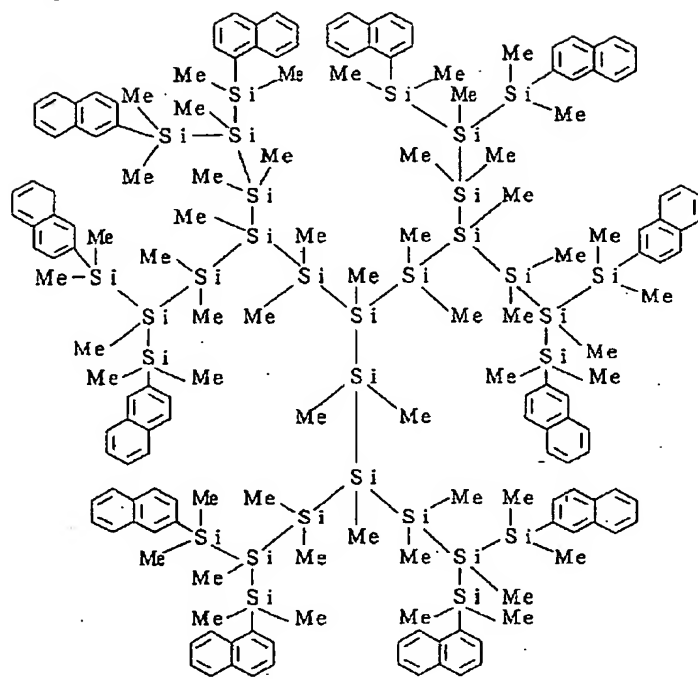




[PSD-17]

[0086]

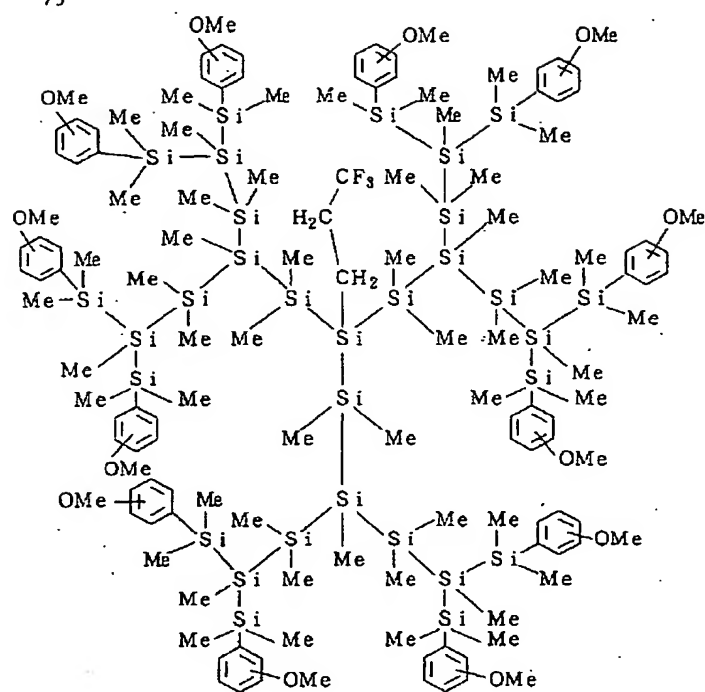
[化58]



[PSD-18]

[0087]

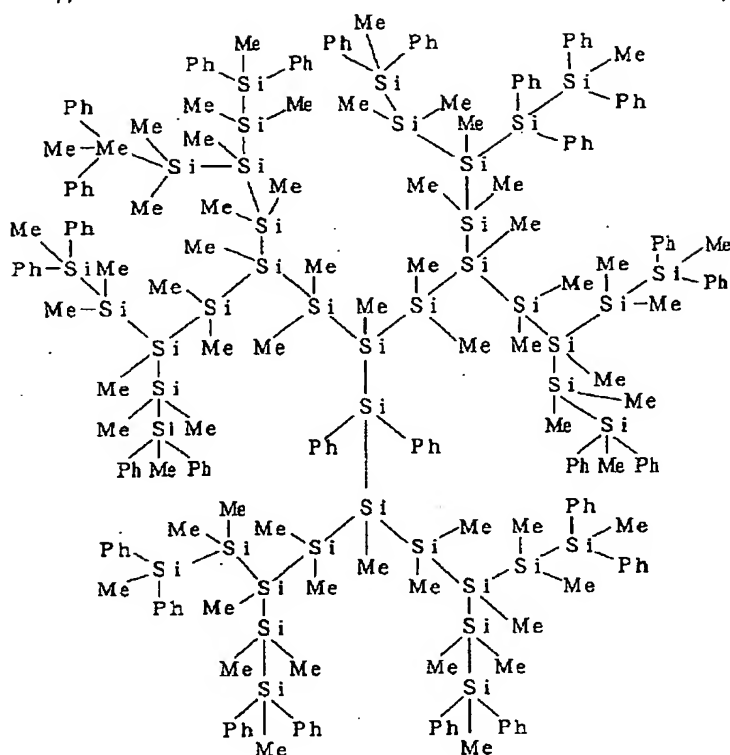
[化59]



[PSD-19]

[0088]

[化60]



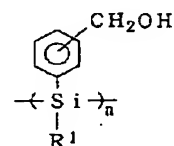
[PSD-20]

本発明においては、半導体基板上に形成された絶縁膜上に有機ケイ素ポリマー膜を形成し、レジスト膜を形成する前に、熱または光により有機ケイ素ポリマーを架橋させてもよい。有機ケイ素ポリマーを架橋させれば、レジストの溶媒に対して不溶になるので、レジストとのミキシングを防止することができる。この方法では、架橋可能な化学構造を有する有機ケイ素ポリマーが用いられる。

【0089】熱により架橋可能な化学構造を有する有機ケイ素ポリマーとしては、下記一般式 [HMPS-1] で表される、側鎖にヒドロキシメチルフェニル基を有するポリシランが挙げられる。

【0090】

【化61】

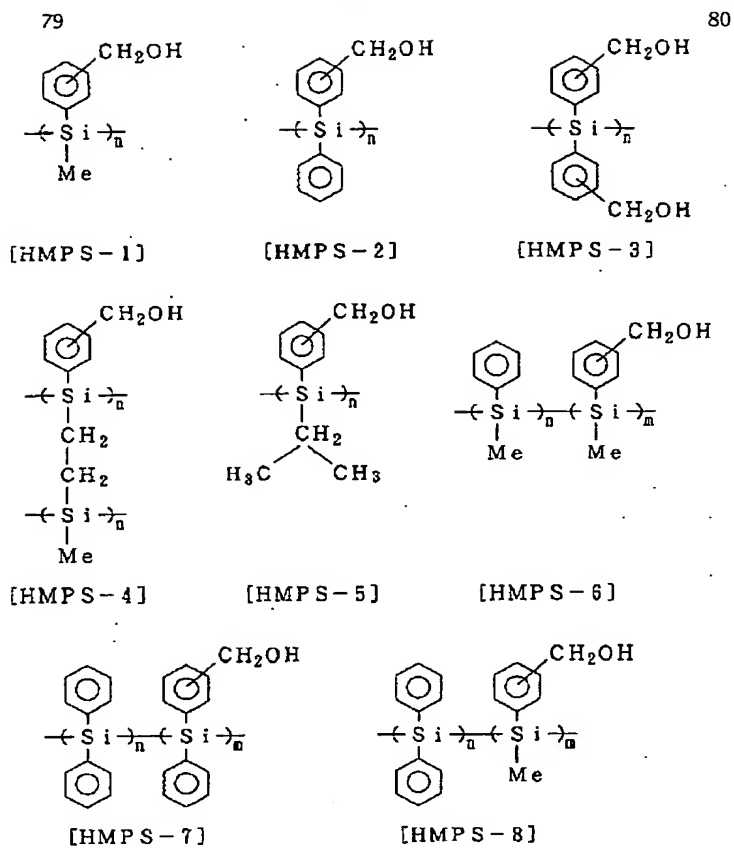


[HMPS-1]

ここで、 $R^1$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択される。炭化水素基は炭素数 1~20 のアルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選択される。このポリシランの例を以下に示す。

【0091】

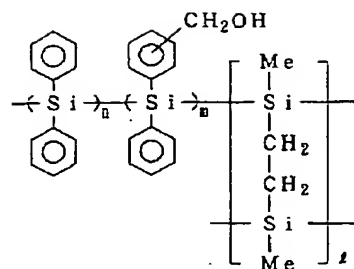
【化62】



{0092}

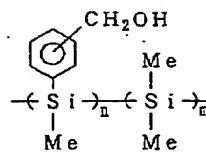
{化63}

81

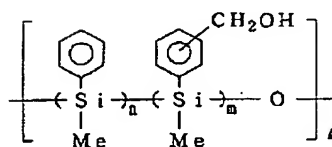


[HMPS-9]

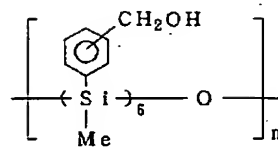
82



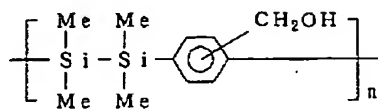
[HMPS-10]



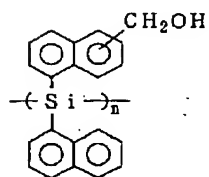
[HMPS-11]



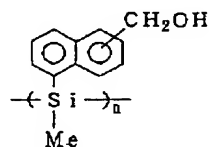
[HMPS-12]



[HMPS-13]



[HMPS-14]



[HMPS-15]

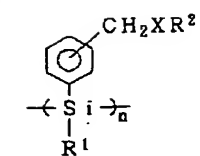
一般式 [HMPS-I] のヒドロキシル基の代わりに、保護基でキャップされた -OR 基や -SR 基など、-CH<sub>3</sub>、XR で表される置換基を有するポリシランを用いてもよい。また、主鎖のシリコンに結合する芳香環はフェニル基に限らず、ナフチル基やアントラセニル基でもよ

い。このようなポリシランを下記一般式 [RMPS-I] ~ [RMPS-IV] に示す。

[0093]

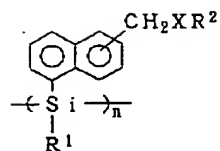
[化64]

83

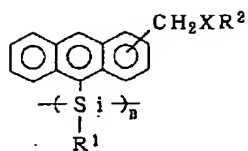


[RMPS-I]

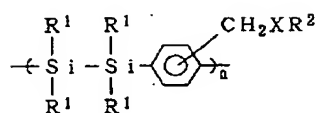
84



[RMPS-II]



[RMPS-III]



[RMPS-IV]

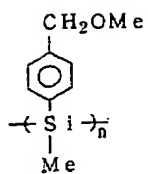
ここで、Xは酸素原子またはイオウ原子、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され、R<sup>2</sup> は置換または非置換の炭化水素基である。保護基R<sup>2</sup> は炭素数1~20のアルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選択される。代表的な保護基はメチル基、トリメチルシリル基、

t-ブチル基、t-ブチルオキシカルボニル基などである。

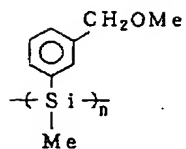
〔0094〕一般式〔RMPS-I〕~〔RMPS-IV〕で表されるポリシランの例を以下に示す。

〔0095〕

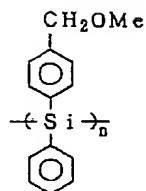
〔化65〕



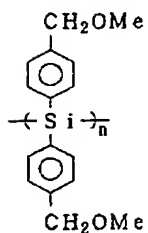
[RMPS-1]



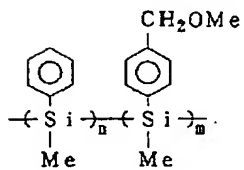
[RMPS-2]



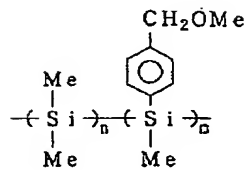
[RMPS-3]



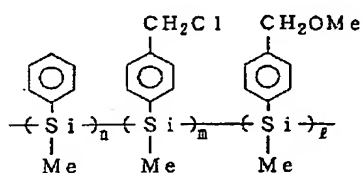
[RMPS-4]



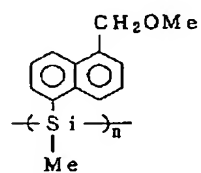
[RMPS-5]



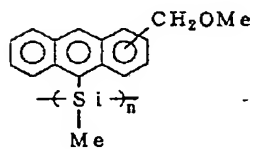
[RMPS-6]



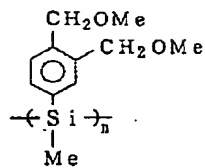
[RMPS-7]



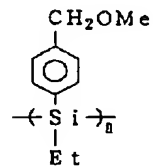
[RMPS-8]



[RMPS-9]

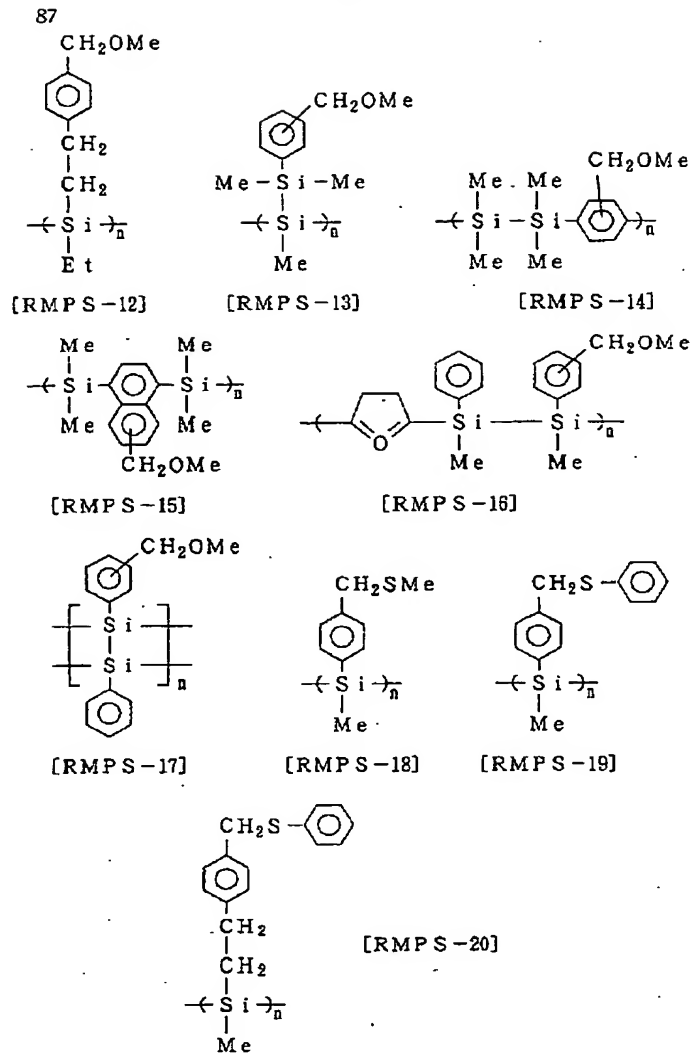


[RMPS-10]



[RMPS-11]





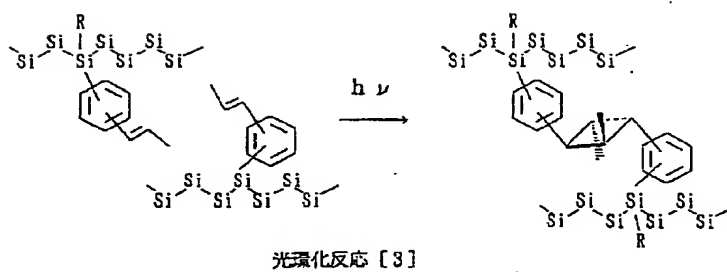
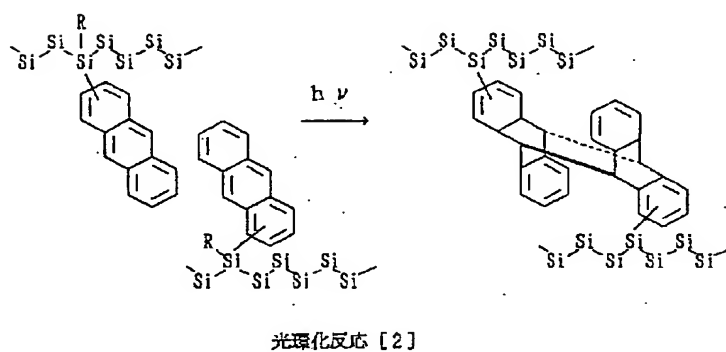
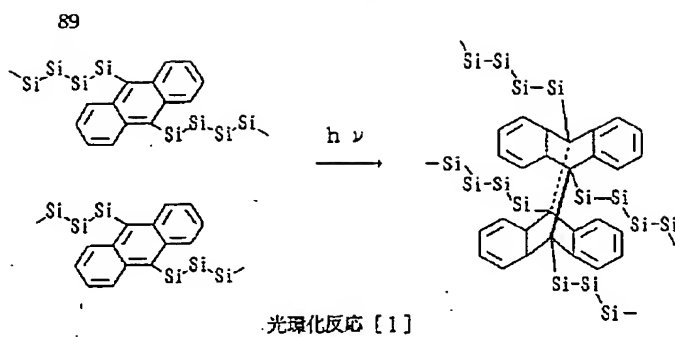
一般式 [HMP S-I] および一般式 [RMPS-I] ~ [RMPS-IV] で表されるポリシランは、側鎖に極性の高い  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基や  $-\text{CH}_2\text{XR}$  基が導入されているので、レジストの溶媒として用いられる乳酸エチル (EL) やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解しやすく、容易に塗布することができる。そして、塗布後に熱処理することにより、 $-\text{OH}$  または  $-\text{XR}$  が脱離して架橋反応が進行し、ベンジルエーテル型の架橋部で連結された3次元構造となる。この熱処理の温度は、 $150^\circ\text{C}$  以上、さらに  $200^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。また、熱処理を酸素含有雰囲気で行うと、架橋反応が大幅に促進される。

【0097】なお、これらのポリシランは後述する酸発生剤や架橋剤（多重結合を有する化合物）を添加して架橋反応を促進させてもよい。

【0098】光により架橋可能な化学構造を有する有機ケイ素ポリマーとしては、光環化し得る化学構造が導入されたポリシランが挙げられる。この場合、光環化反応は、ポリシラン主鎖の分解がほとんど生じない、 $360\text{nm}$  以上の波長で起こることが好ましい。また、光環化反応は窒素雰囲気で行うことが好ましい。光環化反応の例を以下の [1] ~ [3] に示す。

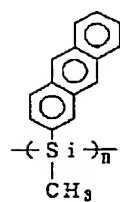
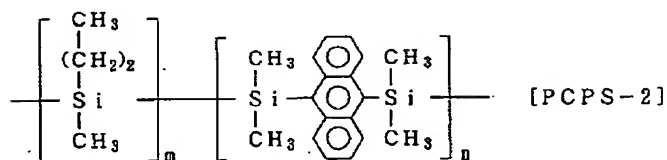
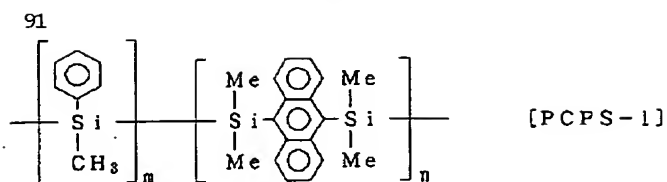
【0099】

【化67】

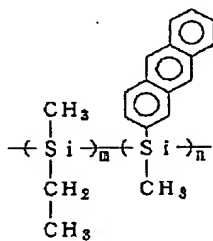


上記のような光環化反応を起こす化学構造を有するポリシランの例を以下に示す。

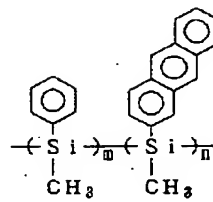
〔0100〕  
〔化68〕



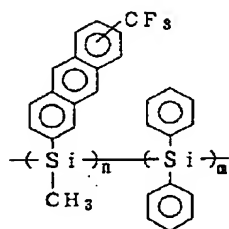
[PCPS-3]



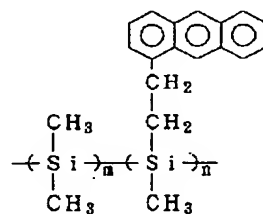
[PCPS-4]



[PCPS-5]



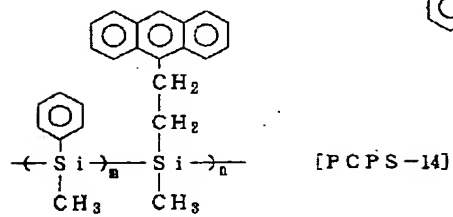
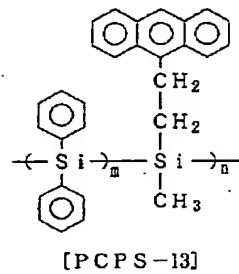
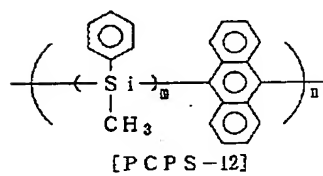
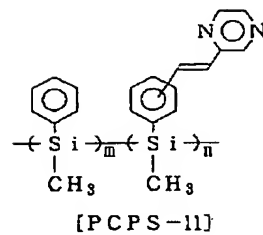
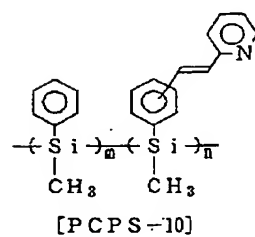
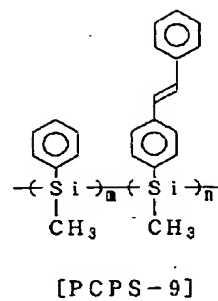
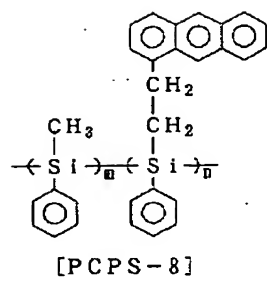
[PCPS-6]



[PCPS-7]

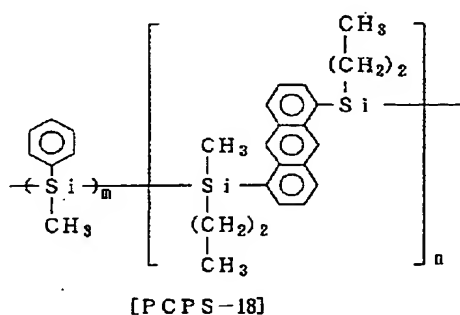
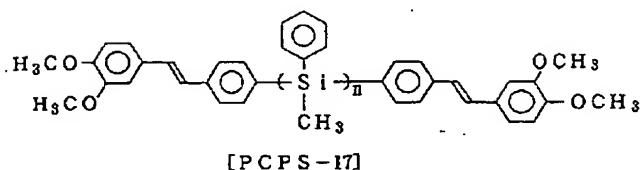
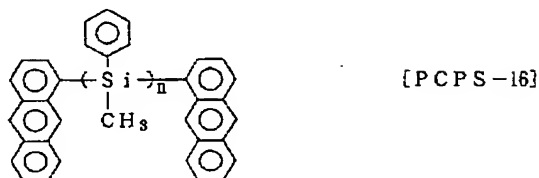
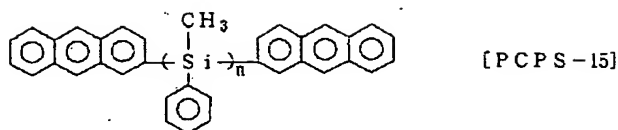
[0101]

[化69]



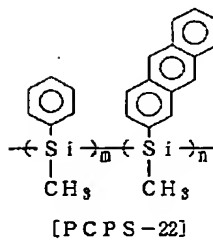
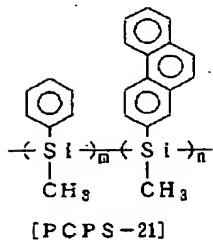
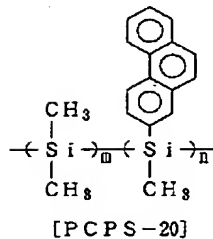
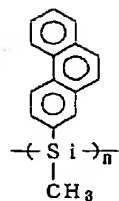
[0102]

[化70]



【0103】

【化71】



本発明においては、反応性の高いSi-H結合を有する有機ケイ素ポリマーを用いるとともに、架橋剤としてSi-H結合と反応する官能基を有する有機化合物を用い、熱または光により有機ケイ素ポリマーを架橋させてもよい。架橋剤は特に限定されないが、たとえば多重結合を有する有機化合物が挙げられる。多重結合を有する架橋剤とは、二重結合または三重結合を有する化合物、より具体的にはビニル基、アクリル基、アリール基、イミド基、アセチレニル基などを有する化合物である。多重結合を有する有機化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれでもよい。このような多重結合を有する架橋剤は、熱または光により有機ケイ素ポリマーのSi-Hとの間で付加反応を起こし、有機ケイ素ポリマーを架橋させる。なお、多重結合を有する架橋剤は自己重合してもよい。多重結合を有する架橋剤としては、たとえば化学式[MB-1]～[MB-90]で表されるものが挙げられる。

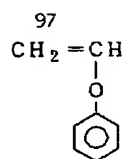
【0104】

【化72】

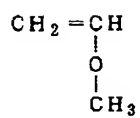
(50)

特開平 11-60735

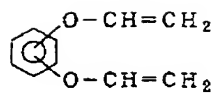
98



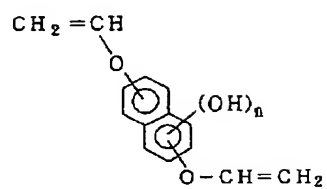
[MB-1]



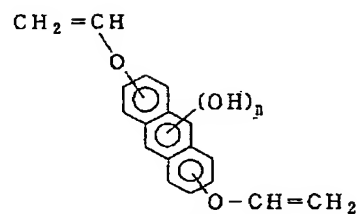
[MB-2]



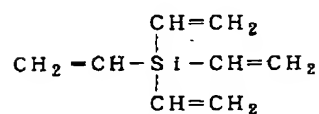
[MB-3]



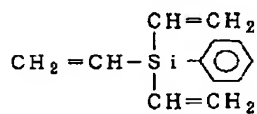
[MB-4]



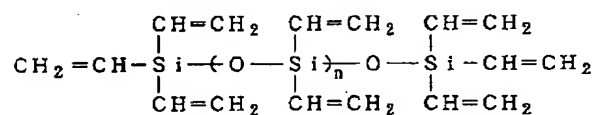
[MB-5]



[MB-6]



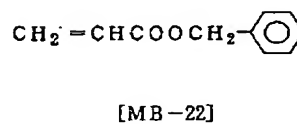
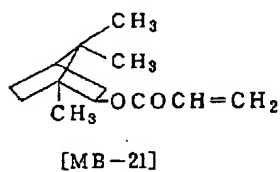
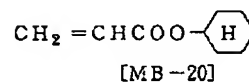
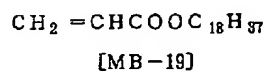
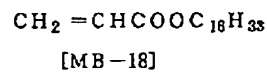
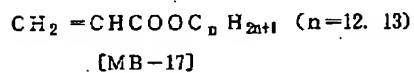
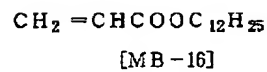
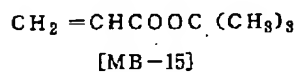
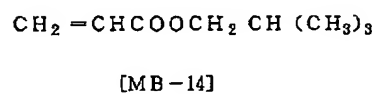
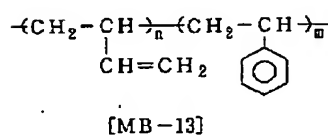
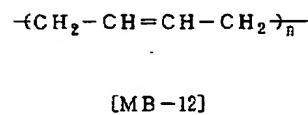
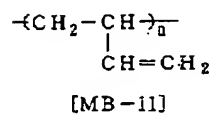
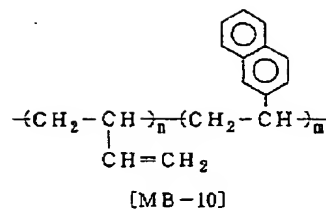
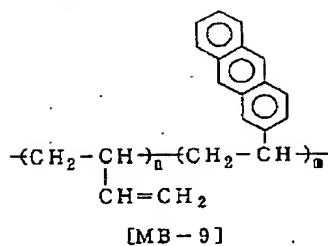
[MB-7]



[MB-8]

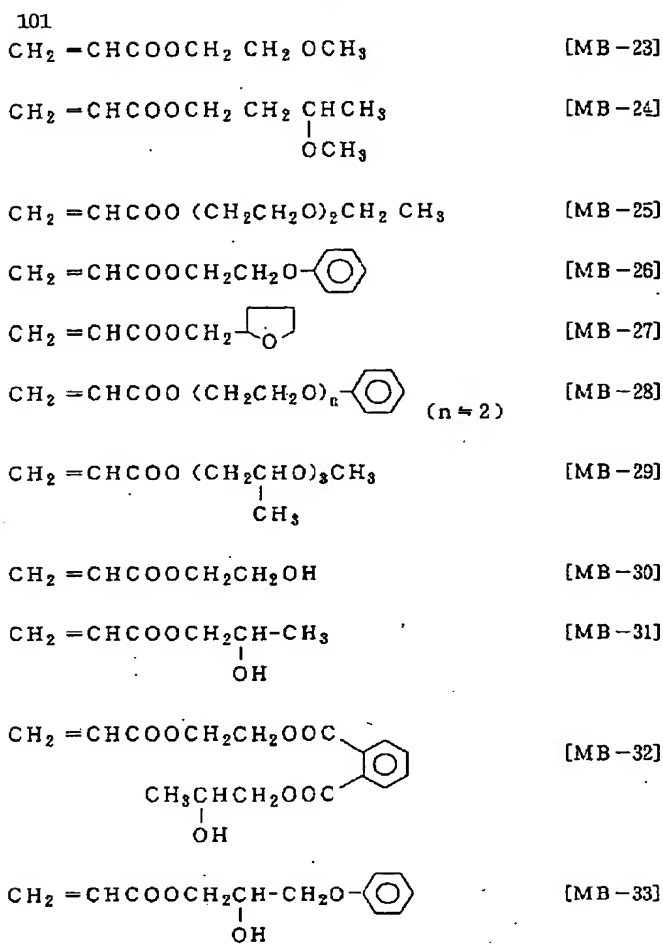
[0105]

[化73]



(52)

特開平 11-60735



102

{0107}

{化75}

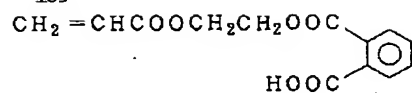


(53)

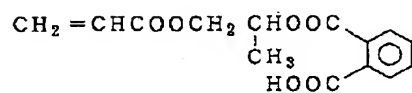
特開平 11-60735

103

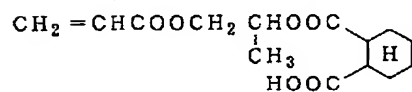
104



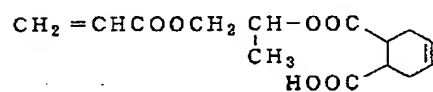
[MB-34]



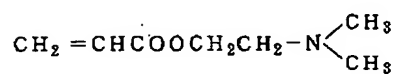
[MB-35]



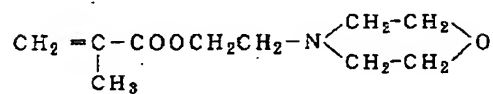
[MB-36]



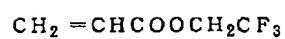
[MB-37]



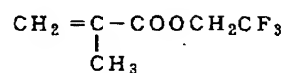
[MB-38]



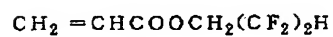
[MB-39]



[MB-40]



[MB-41]



[MB-42]



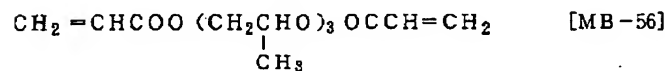
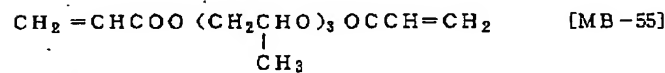
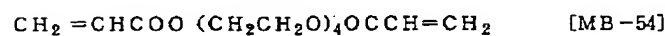
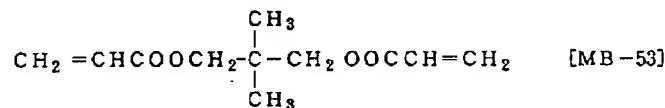
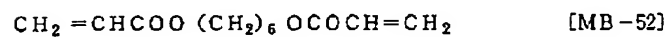
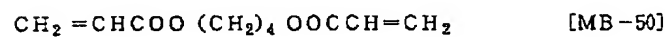
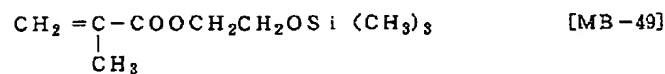
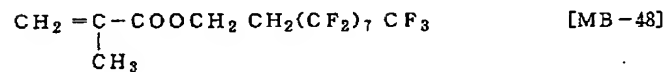
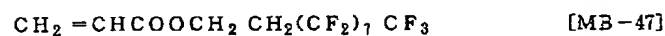
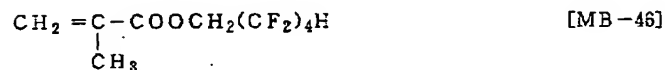
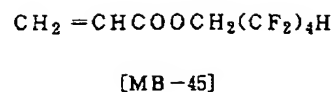
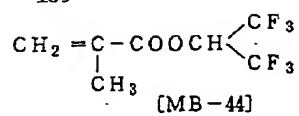
[MB-43]

[0108]

30 [化76]

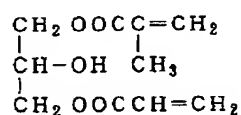
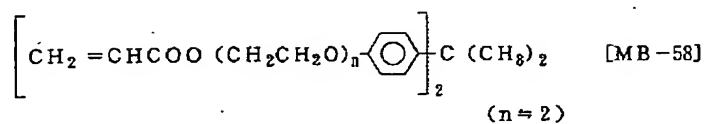
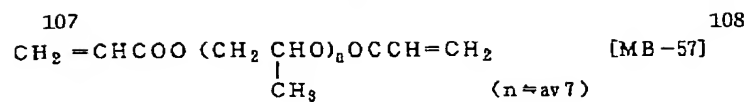
105

106

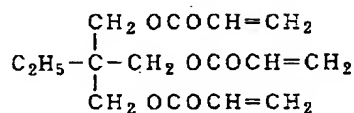


{0109}

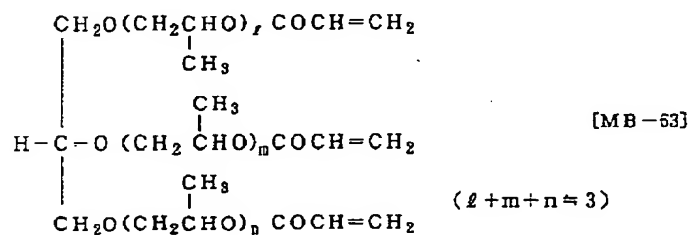
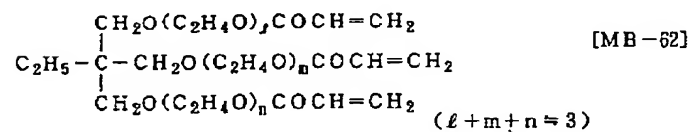
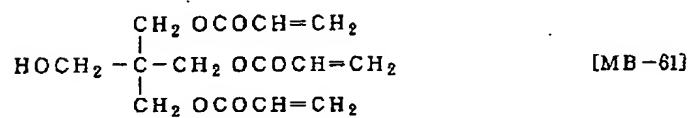
{化77}



[MB-59]

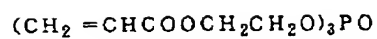


[MB-60]

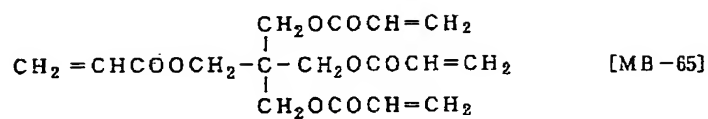


[0110]

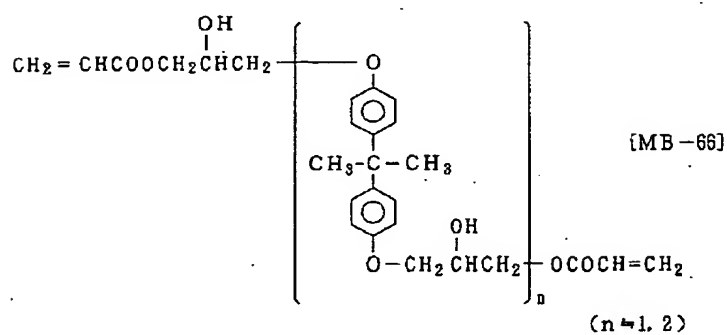
{化78}



[MB-64]



[MB-65]

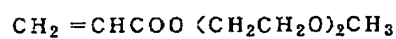


[MB-66]

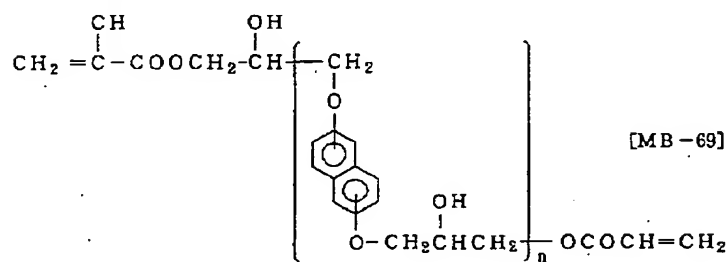
(n=1, 2)



[MB-67]



[MB-68]



[MB-69]

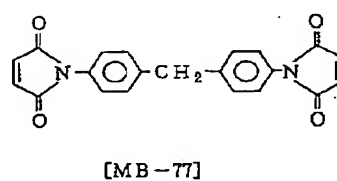
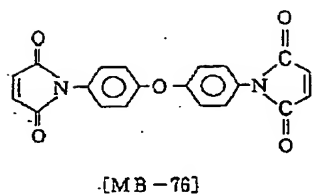
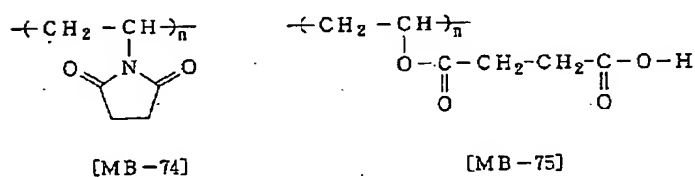
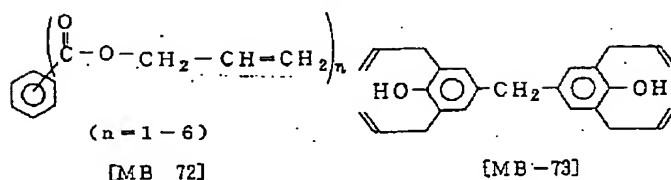
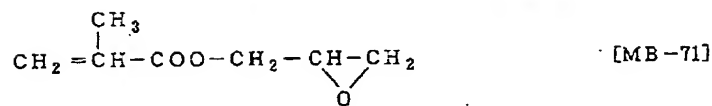
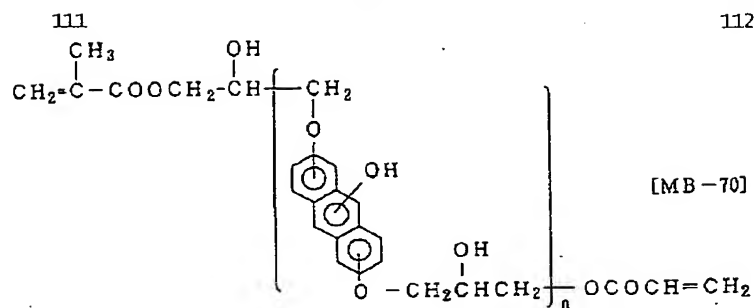
[0111]

[化79]

(57)

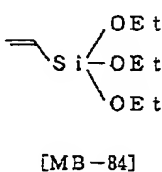
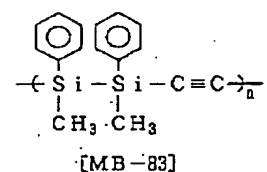
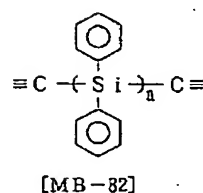
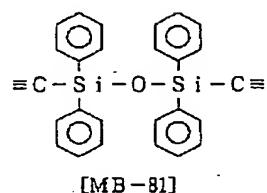
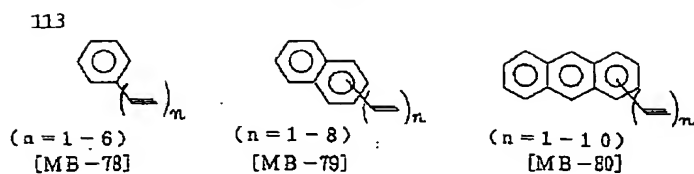
特開平 11-60735

112



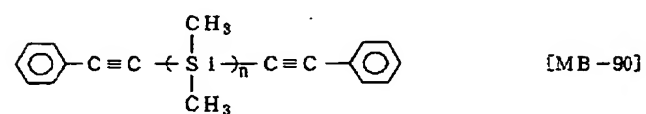
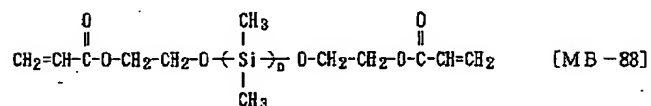
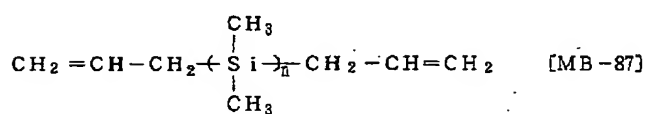
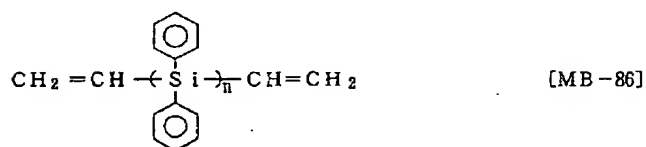
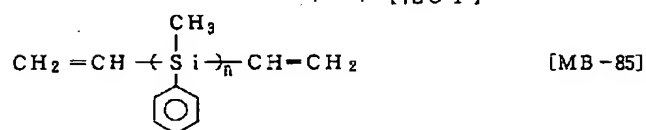
{0112}

{化80}



[0113]

\* \* (化81)



上記のように有機ケイ素ポリマーに対して多重結合を有 50 する有機化合物を混合する場合、触媒としてラジカル発

生剤または酸発生剤を添加してもよい。これらのラジカル発生剤または酸発生剤は、多重結合を有する有機化合物と  $\text{Si-H}$  との付加反応または自己重合を促進する。

【0114】ラジカル発生剤としては、アゾ化合物（たとえばアゾビスイソブチロニトリル）、過酸化物、アルキルアリールケトン、シリルペルオキシド、有機ハロゲン化合物などが挙げられる。ラジカル発生剤は、光または\*

\*熱による分子中の  $\text{O-O}$  結合または  $\text{C-C}$  結合の分解によりラジカルを発生する。ラジカル発生剤としては、たとえば化学式 [RG-1] ~ [RG-24] で表されるものが挙げられる。

【0115】

【化82】

ベンゾイルペルオキシド

ジターシャリブチルペルオキシド

[RG-1]

[RG-2]

ベンゾイル

ベンゾイルアルキルエーテル

[RG-3]

[RG-4]

ベンゾイルアルキルアリールチオエーテル

ベンゾイルアリールエーテル

[RG-5]

[RG-6]

ベンジルアルキルアリールチオエーテル

ベンジルアルキルエタノール

[RG-7]

[RG-8]

フェニルグリオキサールアルキルアセタール

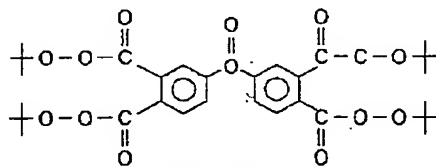
ベンゾイルオキシム

[RG-9]

[RG-10]

トリフェニル- $\alpha$ -ブチルシリルペルオキシド

[RG-11]

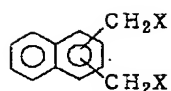


[RG-12]

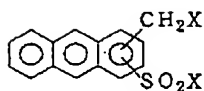
【0116】

【化83】

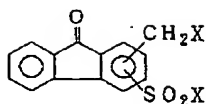
117



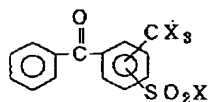
[RG-13]



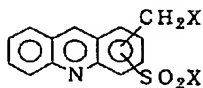
[RG-14]



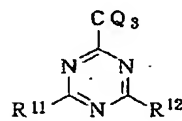
[RG-15]



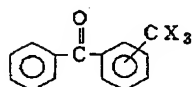
[RG-16]



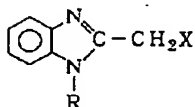
[RG-17]



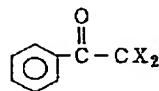
[RG-18]



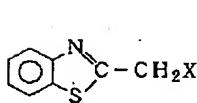
[RG-19]



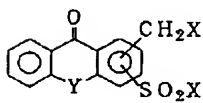
[RG-20]



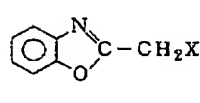
[RG-21]



[RG-22]



[RG-23]



[RG-24]

(Y=O、CH<sub>2</sub>、CHX、S、C=O; X=Cl、Br、I)

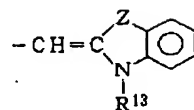
これらのラジカル発生剤は、場合によっては、多重結合を有する化合物を存在させなくても、光または熱によりポリシランを架橋させることもある。たとえば、ラジカル発生剤より発生したフェニルラジカルまたはアルキルラジカルが再結合する際にポリシランどうしを架橋させることがある。この場合、[RG-12]のような多官能ラジカル発生剤が特に有効である。

【0117】ラジカル発生剤のうち有機ハロゲン化物としては、一般式[RG-18]で表されるトリハロメチル-s-トリアジン（たとえば、米国特許第3779778号明細書参照）が好ましい。

【0118】一般式[RG-18]において、Qは臭素または塩素、R<sup>11</sup>は-CQ<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>13</sup>、-N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>、-OR<sup>13</sup>または置換もしくは非置換のフェニル基、R<sup>12</sup>は-CQ<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>13</sup>、-N(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>、-OR<sup>13</sup>、-(CH=CH)-、-Wまたは置換もしくは非置換のフェニル基、（ここで、R<sup>13</sup>はフェニル基、ナフチル基または炭素数6以下の低級アルキル基、nは1～3の整数、Wは芳香環、複素環、または下記一般式で表される基である。）を示す。

【0119】

【化84】



30 ここで、Zは酸素または硫黄、R<sup>14</sup>は低級アルキル基またはフェニル基を示す。

【0120】一般式[RG-18]で表されるトリハロメチル-s-トリアジンのうちでは、特にR<sup>12</sup>が-(CH=CH)-、-Wであるビニルトリハロメチル-s-トリアジン（たとえば、米国特許第3987037号明細書参照）が好ましい。ビニルトリハロメチル-s-トリアジンは、トリハロメチル基とトリアジン環と共役するエチレン性不飽和結合とを有し、光分解性を示すs-トリアジンである。なお、Wで表される芳香環または複素環には、以下のような置換基が導入されていてもよい。たとえば、塩素、臭素、フェニル基、炭素数6以下の低級アルキル基、ニトロ基、フェノキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、アセチル基、アミノ基、およびアルキルアミノ基などである。

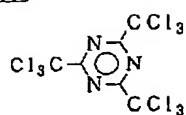
【0121】一般式[RG-18]に含まれるトリハロメチル-s-トリアジンを化学式[RG-25]～[RG-34]に示す。また、その他のラジカル発生剤を化学式[RG-35]～[RG-39]に示す。

【0122】

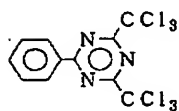
50 【化85】



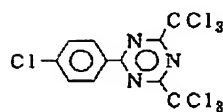
119



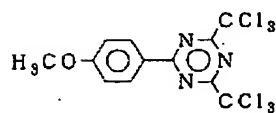
[RG-25]



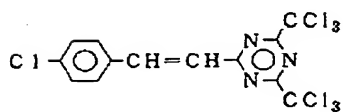
[RG-27]



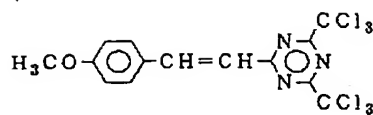
[RG-29]



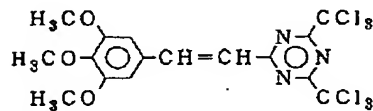
[RG-31]



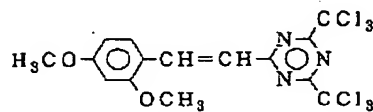
[RG-33]



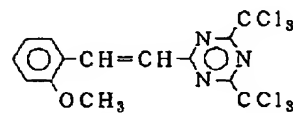
[RG-26]



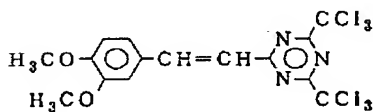
[RG-28]



[RG-30]



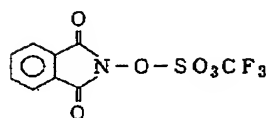
[RG-32]



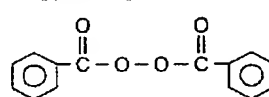
[RG-34]

[0123]

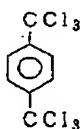
\* \* [化86]



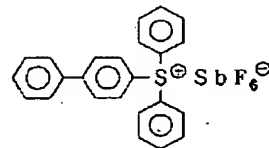
[RG-35]



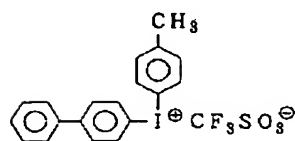
[RG-36]



[RG-37]



[RG-38]



[RG-39]

酸発生剤としては、たとえばオニウム塩、ハロゲン含有化合物、オルトキノンジアジド化合物、スルホン化合

物、スルホン酸化合物、ニトロベンジル化合物が挙げられる。これらのうちでも、オニウム塩、オルトキノンジ

アジド化合物が好ましい。

【0124】オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。好ましくは化学式【AG-1】～【AG-3】で表される化合物が挙げられる。

【0125】ハロゲン含有化合物としては、ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。特に化学式【AG-4】および【AG-5】で表されるものが好ましい。

【0126】キノンジアジド化合物としては、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。特に化学式【AG-6】～【AG-9】で表される化合物が好ましい。

【0127】スルホン化合物としては、β-ケートスルホ\*

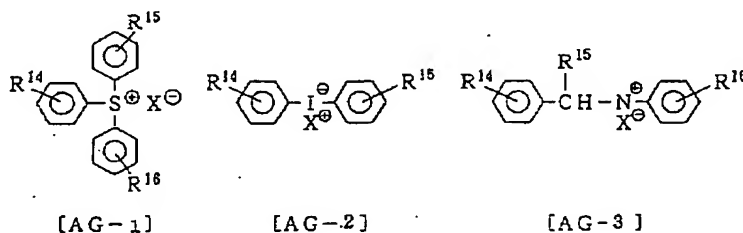
＊ン、β-スルホニルスルホンなどが挙げられる。特に化学式【AG-10】で表される化合物が好ましい。

【0128】ニトロベンジル化合物としては、ニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物などが挙げられる。特に化学式【AG-11】で表される化合物が好ましい。

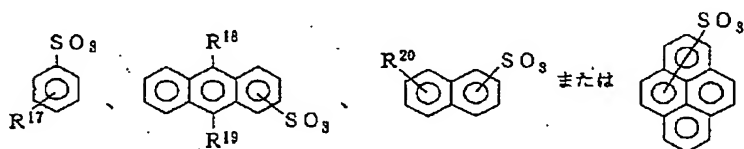
【0129】スルホン酸化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。特に化学式【AG-12】～【AG-14】で表される化合物が好ましい。

【0130】

【化87】



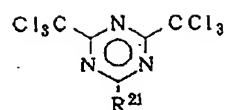
(式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアルキル基またはアルコキシル基、 $X$ は $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、



$R^{17}$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、置換もしくは非置換のアルキル基またはアルコキシル基、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ置換または非置換のアルコキシル基、 $R^{20}$ は水素原子、アミノ基、アニリノ基、置換もしくは非置換のアルキル基またはアルコキシル基を示す。)

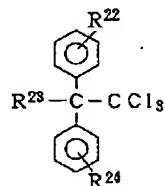
【0131】

40 【化88】



[AG-4]

(式中、 $R^{21}$  はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフテル基またはメトキシナフテル基を示す。)

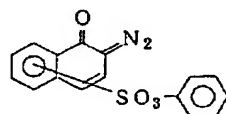


[AG-5]

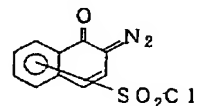
(式中、 $R^{22} \sim R^{24}$  は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基を示す。)

[0132]

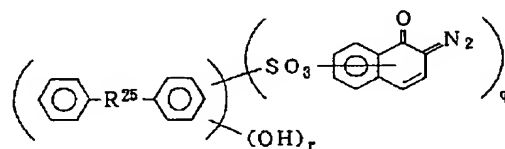
\*20\* [化89]



[AG-6]

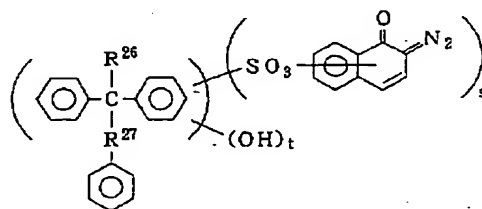


[AG-7]



[AG-8]

(式中、 $R^{25}$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  を示し、 $q$  は 1~6 の整数、 $r$  は 0~5 の整数で、 $q$  と  $r$  の合計は 1~6 である。)



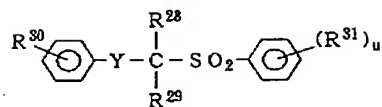
[AG-9]

(式中、 $R^{26}$  は水素原子またはメチル基、 $R^{27}$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、

$-\text{C}(=\text{O})-$  または  $-\text{SO}_2-$  を示し、 $s$  は 1~6 の整数、 $t$  は 0~5 の整数で、 $s$  と  $t$  の合計は 1~6 である。)

【0133】

\* \* 【化90】



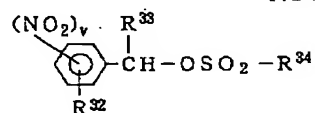
[AG-10]

(式中、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$  は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ置換も

しくは非置換のアルキル基またはハロゲン原子、 $\text{Y}$ は $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ または $-\text{SO}_2-$ を示し、 $u$ は0~3の整数である。)

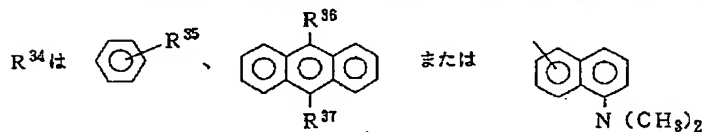
【0134】

\* \* 【化91】



[AG-11]

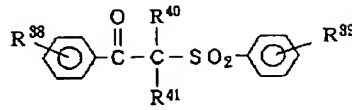
(式中、 $\text{R}^{32}$ は置換または非置換のアルキル基、 $\text{R}^{33}$ は水素原子またはメチル基、



(ただし、 $\text{R}^{35}$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{R}^{37}$ は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ置換または非置換のアルコキシ基)を示し、 $v$ は1~3の整数である。)

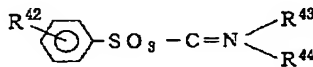
【0135】

【化92】



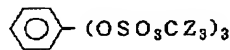
[AG-12]

(式中、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$  は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$  は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基を示す。)



[AG-13]

(式中、 $R^{42}$  は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$  は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基を示し、 $R^{43}$  と  $R^{44}$  は互いに結合して環構造を形成していてもよい。)



[AG-14]

(式中、 $Z$  はフッ素原子または塩素原子を示す。)

なお、有機ケイ素ポリマーをレジストとして使用する場合には、有機ケイ素ポリマー100重量部に対して、ラジカル発生剤および/または酸発生剤を0.1~30重量部、より好ましくは1~10重量部配合することが好ましい。ラジカル発生剤および/または酸発生剤の配合割合が0.1重量部未満であると、導電性が不十分になるおそれがある。一方、ラジカル発生剤および/または酸発生剤の配合割合が30重量部を超えると、たとえばポジ型パターンの形成において露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が低下するおそれがある。ただし、ラジカル発生剤としてハロメチル-s-トリアジンをを用いた場合には、有機ケイ素ポリマー100重量部に対してハロメチル-s-トリアジンが0.01~3重量部程度の少量でも十分高い感度を有するレジストを得ることができる。ハロメチル-s-トリアジンの配合量は1~2重量部であることがより好ましい。

[0136] 本発明において、有機ケイ素ポリマーの架橋剤としては、上述した多重結合を有する有機化合物以外にも以下のような物質を用いることができる。たとえば、ヒドロキシル基を有する有機化合物；エポキシ基を有する有機化合物；アミノ基を有する有機化合物；ビリジノキシド；アルコキシシリル基、シリルエステル

基、オキシムシリル基、フェノキシシリル基、アミノシリル基、アミドシリル基、アミノキシシリル基またはハロゲンを有するケイ素化合物；有機金属化合物；ハロゲンを含む化合物などである。

[0137] ヒドロキシル基を有する化合物としては、多価アルコール、ノボラック樹脂、カルボキシル基を有する化合物、シラノールが挙げられる。これらの化合物は光または熱によりSi-Hと反応して有機ケイ素ポリマーを架橋させる。このような化合物の具体例を化学式[OH-1]~[OH-28]に示す。

[0138] エポキシ基を有する化合物としては、一般にエピスタイプのエポキシ樹脂、または脂環式エポキシ樹脂と呼ばれるものが挙げられる。これらの樹脂では、一部にヒドロキシル基が付加していてもよい。また、これらの樹脂とともに上述した酸発生剤を添加してもよい。このような化合物の具体例を化学式[EP-1]~[EP-12]に示す。

[0139] アミノ基を有する化合物としては、たとえば化学式[AM-1]~[AM-13]に示したものが挙げられる。

[0140] ビリジノキシドとしては、たとえば化学式[PO-1]~[PO-6]に示したものが挙げられ

30

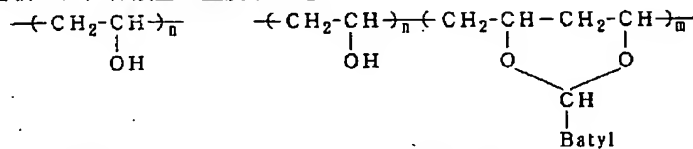
40

50

る。

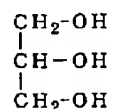
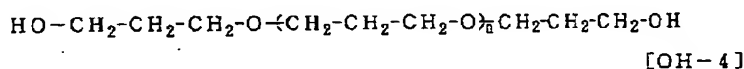
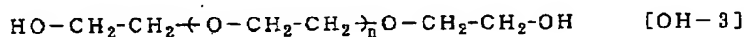
【0141】アルコキシシリル基、シリルエステル基、オキシムシリル基、フェノキシシリル基、アミノシリル基、アミドシリル基、アミノキシシリル基またはハロゲンを有するケイ素化合物としては、たとえば化学式〔SC-1〕～〔SC-52〕に示したものが挙げられる。これらの化学式において、Xは上記の置換基を表す。なお、これらの化合物とともに、通常シリコンの縮合触媒として使用される白金、有機スズ化合物などの金属触媒、塩基を使用してもよい。

【0142】有機金属化合物とは、有機基が置換した金\*

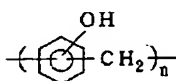


〔OH-1〕

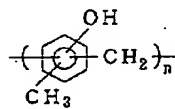
〔OH-2〕



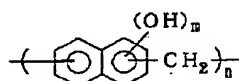
〔OH-5〕



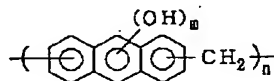
〔OH-6〕



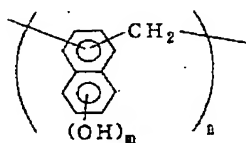
〔OH-7〕



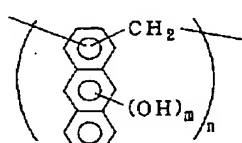
〔OH-8〕



〔OH-9〕



〔OH-10〕



〔OH-11〕

【0145】

40 〔化94〕

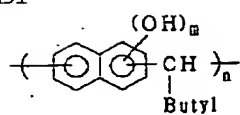
\* 属塩、金属錯体を意味する。金属としては、B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Rh、Pd、Cd、In、Sn が用いられる。このような化合物の具体例を化学式〔OM-1〕～〔OM-8〕に示す。

【0143】ハロゲンを含む化合物としては、たとえば化学式〔HL-1〕～〔HL-9〕に示したものが挙げられる。

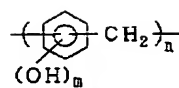
【0144】

131

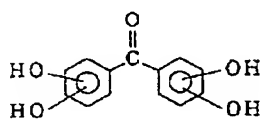
132



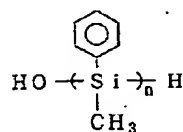
[OH-12]



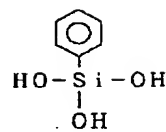
[OH-13]



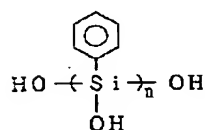
[OH-14]



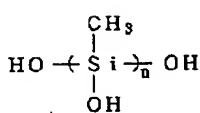
[OH-15]



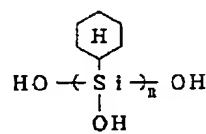
[OH-16]



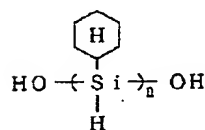
[OH-17]



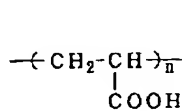
[OH-18]



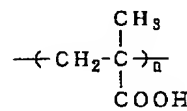
[OH-19]



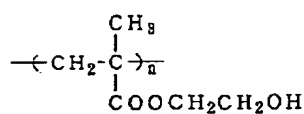
[OH-20]



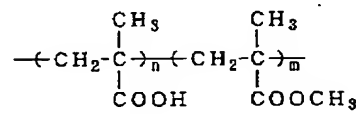
[OH-21]



[OH-22]

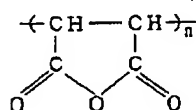


[OH-23]



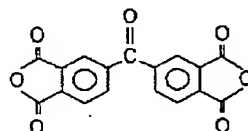
[OH-24]

[0146]

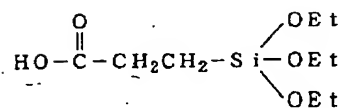


[OH-25]

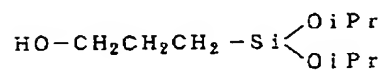
\*30\* [化95]



[OH-26]



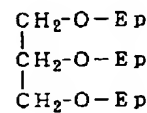
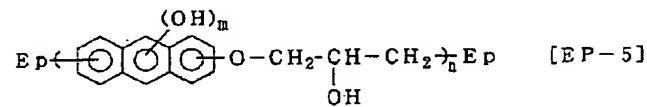
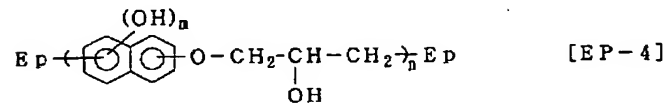
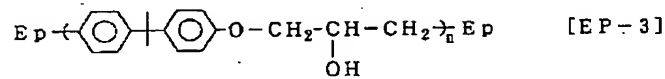
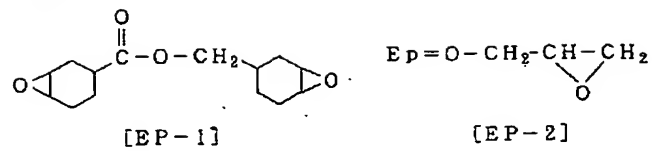
[OH-27]



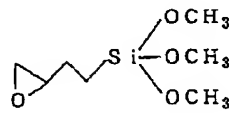
[OH-28]

[0147]

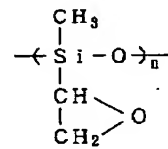
[化96]



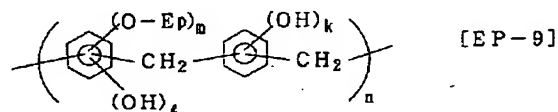
[EP-6]



[EP-7]

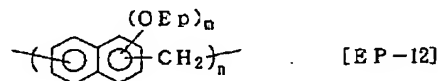
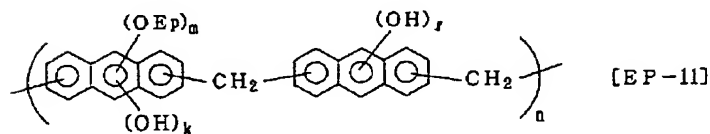
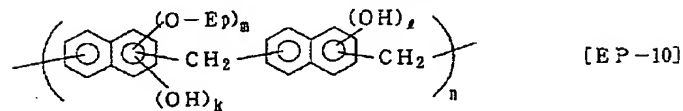


[EP-8]



[0148]

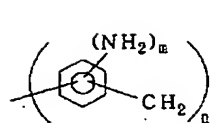
\* \* [化97]



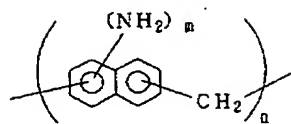
[0149]

[化98]

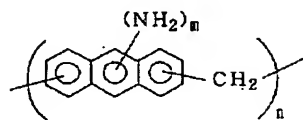




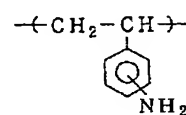
[AM-1]



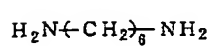
[AM-2]



[AM-3]



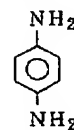
[AM-4]



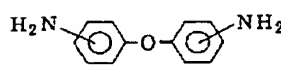
[AM-5]



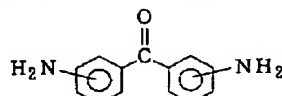
[AM-6]



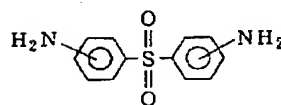
[AM-7]



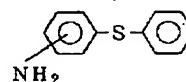
[AM-8]



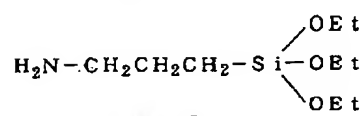
[AM-9]



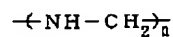
[AM-10]



[AM-11]



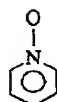
[AM-12]



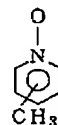
[AM-13]

[0150]

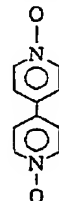
\* \* [化99]



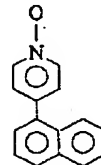
[PO-1]



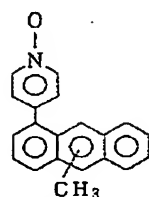
[PO-2]



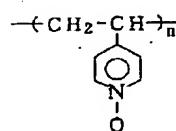
[PO-3]



[PO-4]



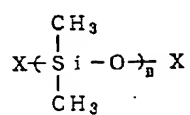
[PO-5]



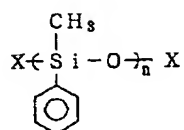
[PO-6]

[0151]

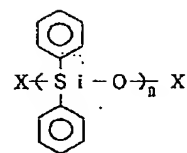
\* \* {化100}



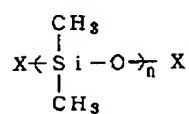
[SC-1]



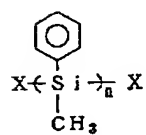
[SC-2]



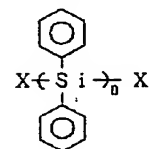
[SC-3]



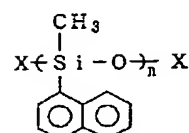
[SC-4]



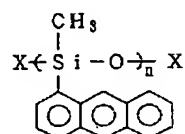
[SC-5]



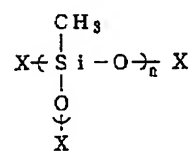
[SC-6]



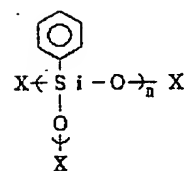
[SC-7]



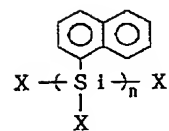
[SC-8]



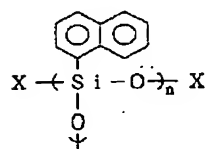
[SC-9]



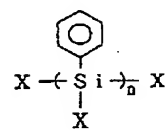
[SC-10]



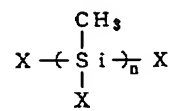
[SC-11]



[SC-12]



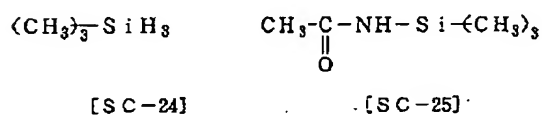
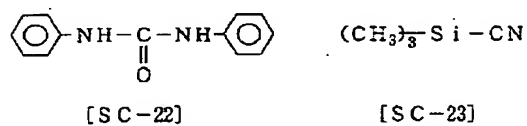
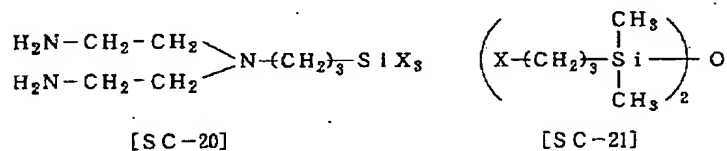
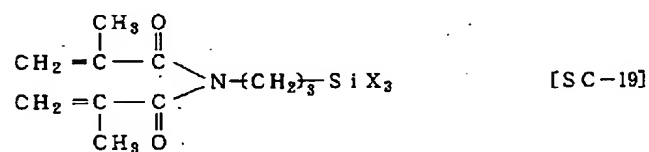
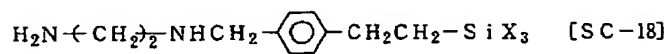
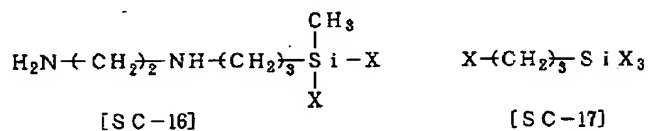
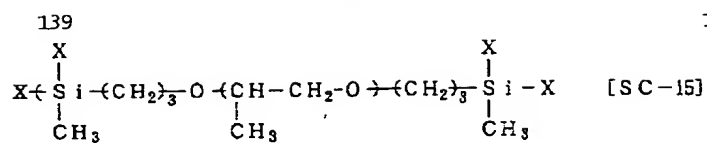
[SC-13]



[SC-14]

[0152]

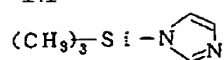
{化101}



{0153}

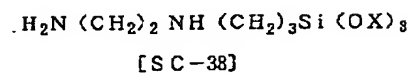
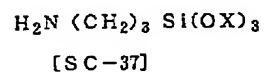
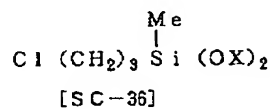
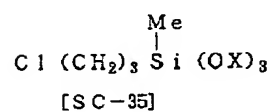
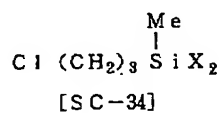
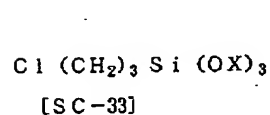
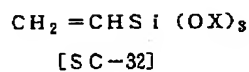
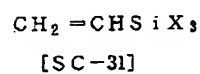
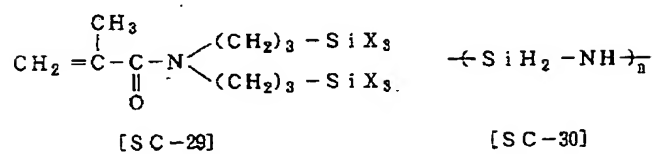
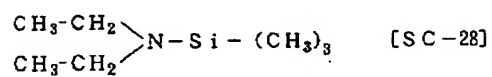
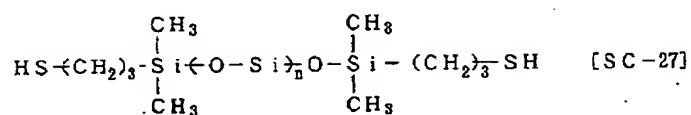
{化102}

141



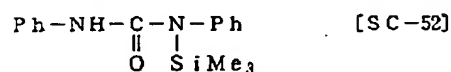
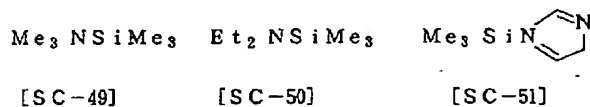
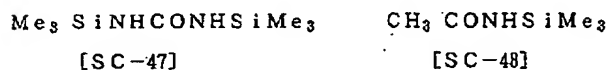
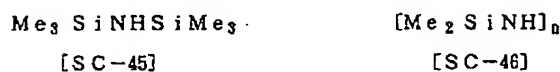
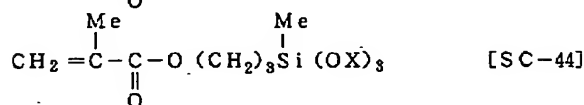
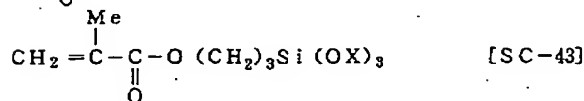
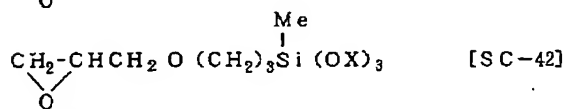
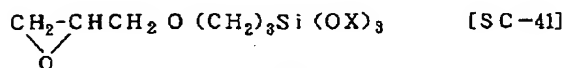
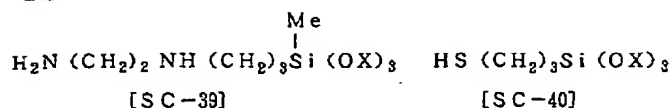
[SC-26]

142

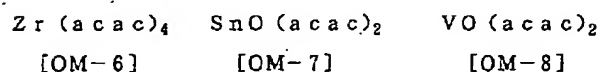
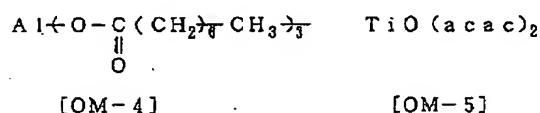
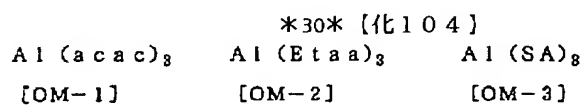


[0154]

[化103]



[0155]



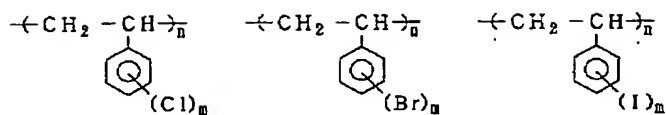
acac = アセチルアセトナト

Etacac = エチルアセトアセトナト

SA = サリチルアルデヒダト

[0156]

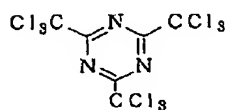
[化105]



[HL-1]

[HL-2]

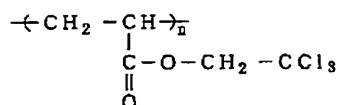
[HL-3]



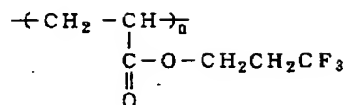
[HL-4]



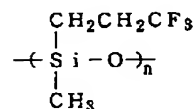
[HL-5]



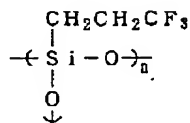
[HL-6]



[HL-7]



[HL-8]



[HL-9]

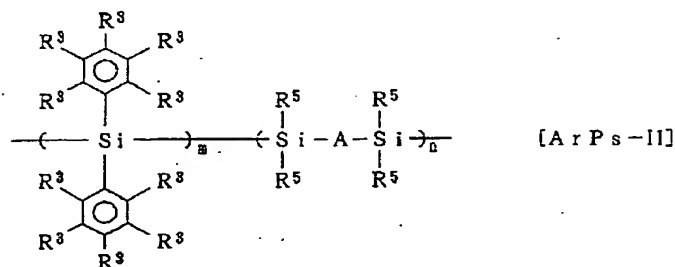
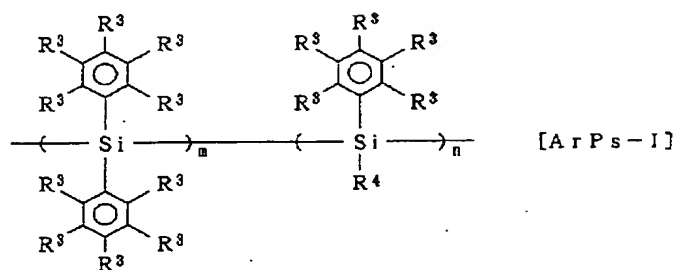
本発明においては、リニアな有機ケイ素ポリマーでも、 $T_g$ が高く耐熱性に優れ、かつレジストの溶媒に溶解しにくいものであれば、エッチングマスクとして用いることができる。

[0157]  $T_g$ の高い有機ケイ素ポリマーとしては、\*

\*下記一般式 [ArPS-I] または [ArPS-II] で表される繰り返し単位を有するポリシラン共重合体が挙げられる。

[0158]

[化106]



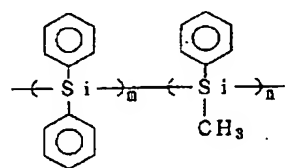
ここで、 $R^3$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数4個以下の炭化水素基、シリル基およびアルコキシ

非置換の炭素数4個以下の炭化水素基およびシリル基から選択され、 $R^4$  は水素原子ならびに置換または非置換のアリール基および炭素数4個以下の炭化水素基から選

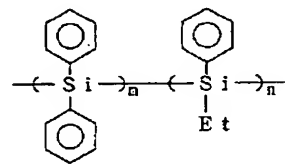
択され、 $m$ および $n$ は正の整数である。

〔0159〕上記のポリシラン共重合体は、一般式〔ArPS-I〕または〔ArPS-II〕で表される以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。なお、Si-H結合を有するポリシラン共重合体は架橋させてもよい。

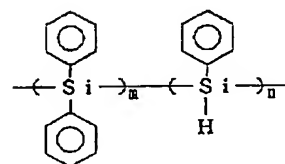
〔0160〕一般式〔ArPS-I〕で表される繰り返し単



〔ArPS-1〕



〔ArPS-3〕



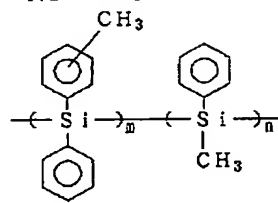
〔ArPS-5〕

〔0162〕

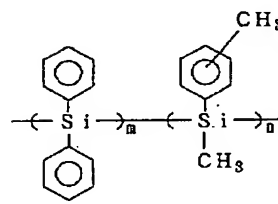
\*し単位を有するポリシラン共重合体の例を〔ArPS-1〕～〔ArPS-22〕に、一般式〔ArPS-II〕で表される繰り返し単位を有するポリシラン共重合体の例を〔ArPS-23〕～〔ArPS-44〕に示す。

〔0161〕

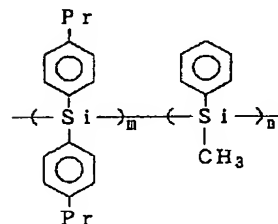
〔化107〕



〔ArPS-2〕

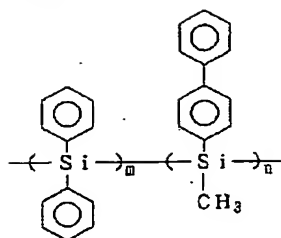


〔ArPS-4〕

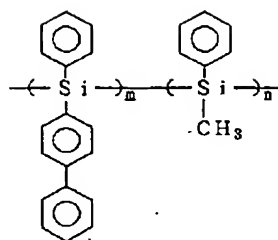


〔ArPS-6〕

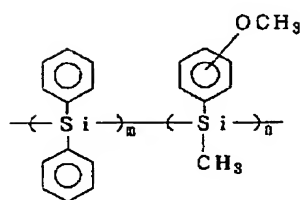
〔化108〕



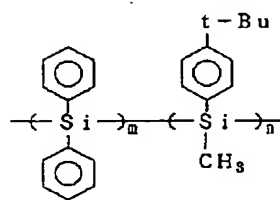
[ArPS-7]



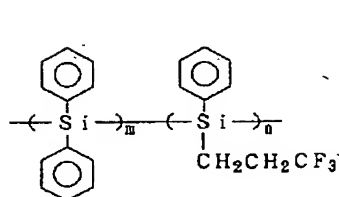
[ArPS-8]



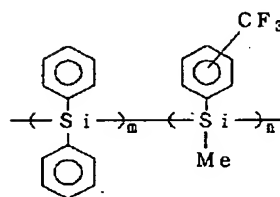
[ArPS-9]



[ArPS-10]



[ArPS-11]



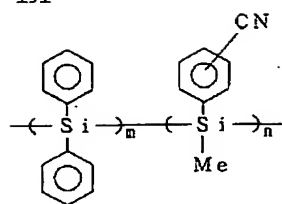
[ArPS-12]

[0163]

[化109]

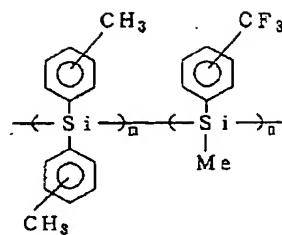


151

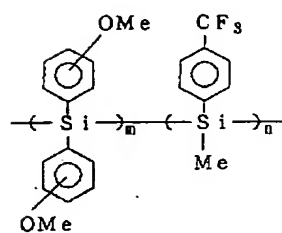


[ArPS-13]

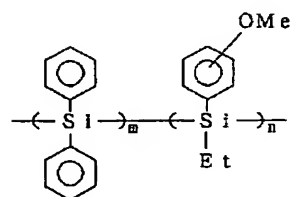
152



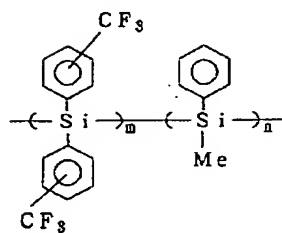
[ArPS-14]



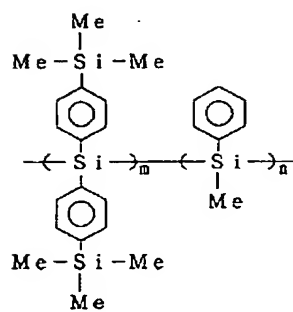
[ArPS-15]



[ArPS-16]



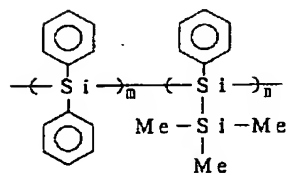
[ArPS-17]



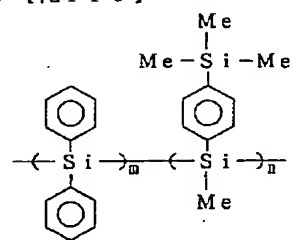
[ArPS-18]

[0164]

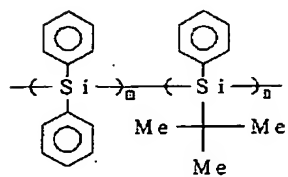
\* \* [化110]



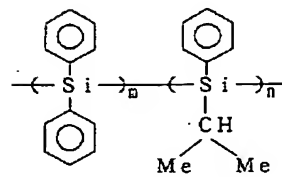
[ArPS-19]



[ArPS-20]



[ArPS-21]



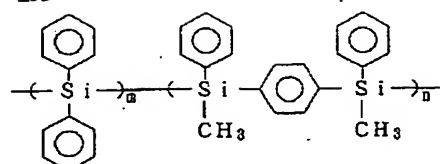
[ArPS-22]

[0165]

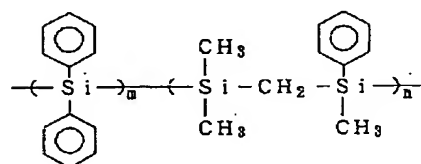
[化111]

(78)

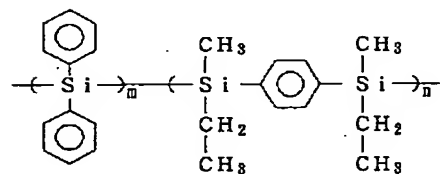
153



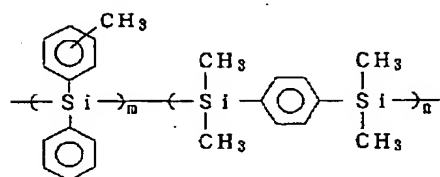
[ArPS-23]



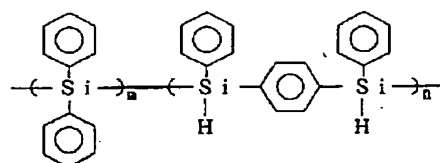
[ArPS-24]



[ArPS-25]



[ArPS-26]



[ArPS-27]

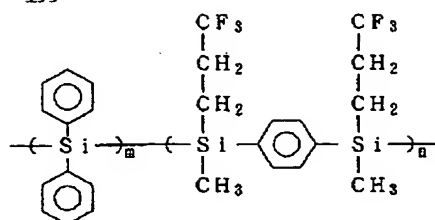
{0166}

30 {化112}

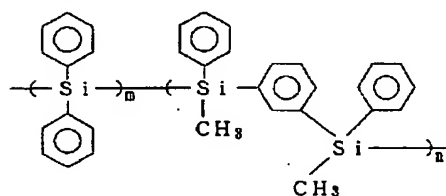
154

155

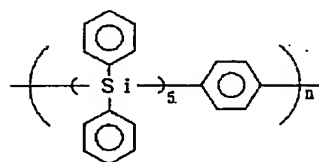
156



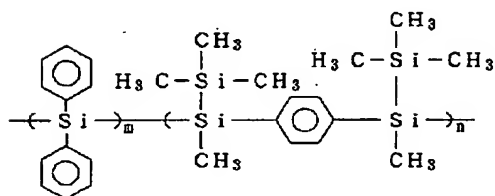
[ArPS-28]



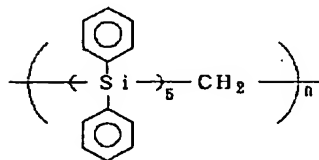
[ArPS-29]



[ArPS-30]



[ArPS-31]



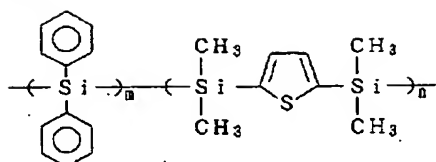
[ArPS-32]

[0167]

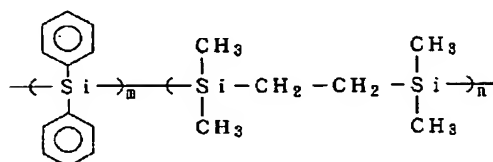
[化113]

157

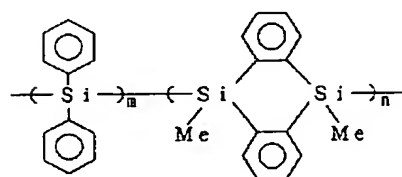
158



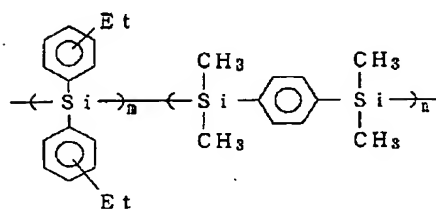
[ArPS-33]



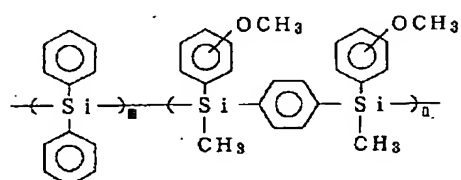
[ArPS-34]



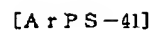
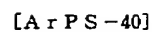
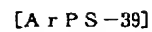
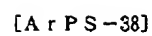
[ArPS-35]



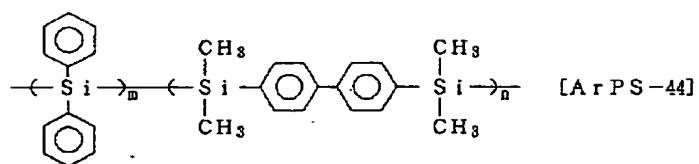
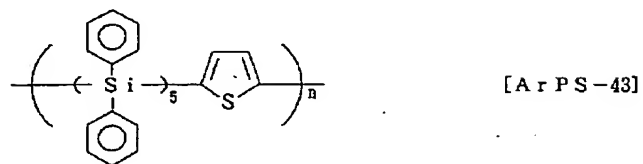
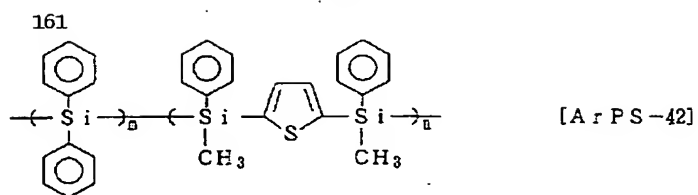
[ArPS-36]



[ArPS-37]



(82)



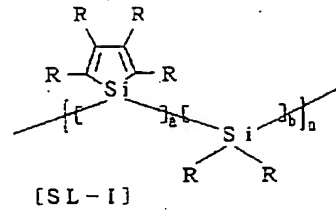
T<sub>g</sub>の高い有機ケイ素ポリマーとして、下記一般式〔SL-I〕～〔SL-VII〕で表される、主鎖にシラシクロペンタジエン（シロール環）を含有する有機ケイ素ポリ

マーを用いることもできる。

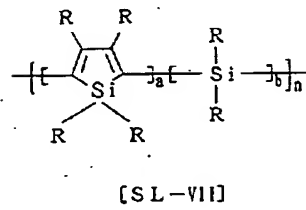
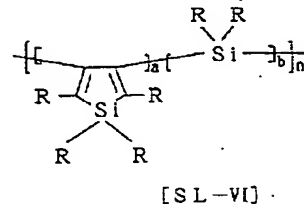
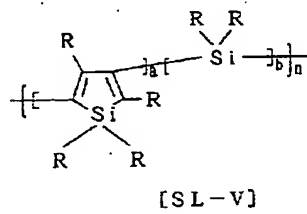
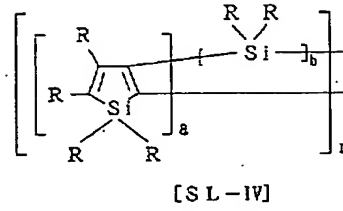
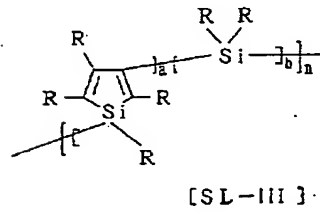
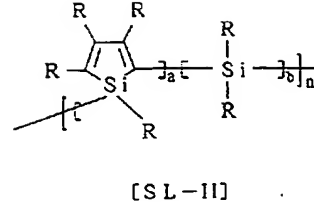
〔0170〕

〔化116〕

163



164



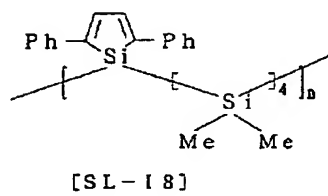
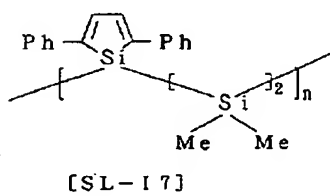
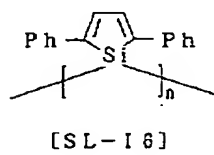
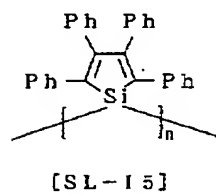
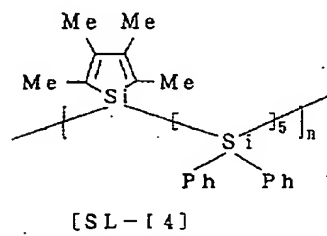
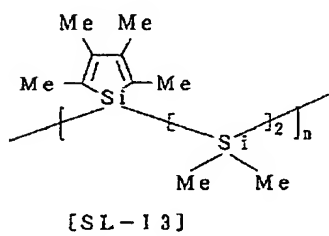
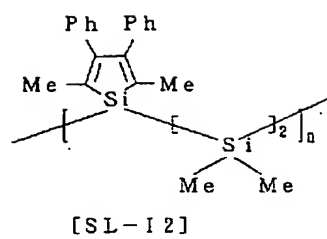
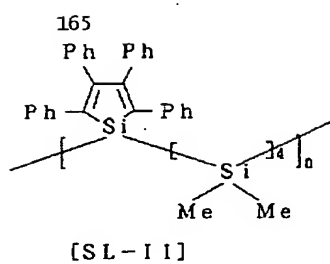
ここで、 $a$ は1以上の整数、 $b$ は0以上の整数、 $n$ は1以上の整数、 $R$ は置換または非置換の炭化水素基またはシリル基であり2つの $R$ で環構造を形成していてもよい。

【0171】一般式 [SL-I] ~ [SL-VII] で表さ

れる主鎖にシロール環を含有する有機ケイ素ポリマーの例を以下に示す。

【0172】

【化117】

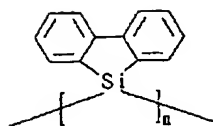


[0173]

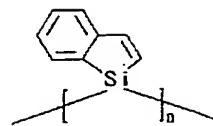
30 [化118]



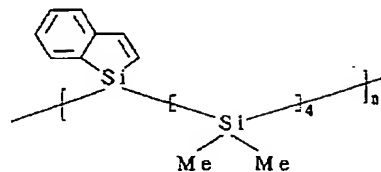
167



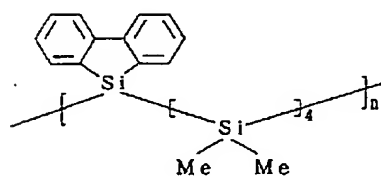
[SL-119]



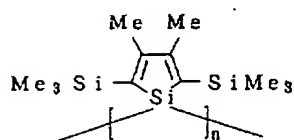
[SL-110]



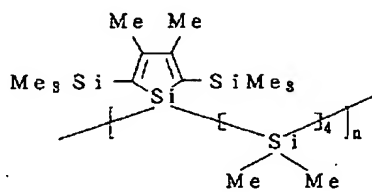
[SL-111]



[SL-112]



[SL-113]

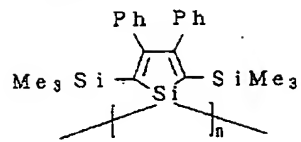


[SL-114]

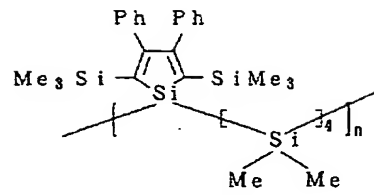
[0174]

[化119]

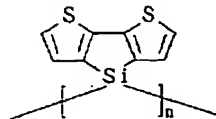
169



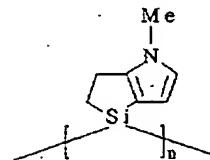
[SL-115]



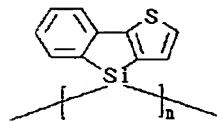
[SL-116]



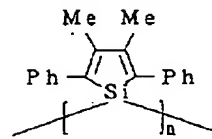
[SL-117]



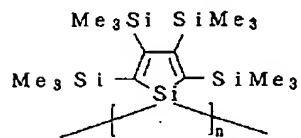
[SL-118]



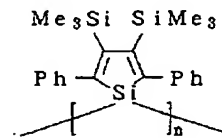
[SL-119]



[SL-120]



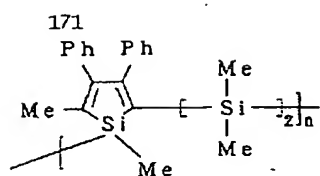
[SL-121]



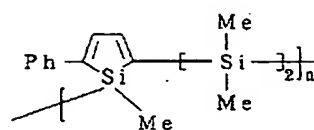
[SL-122]

{0175}

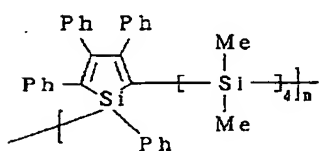
{化120}



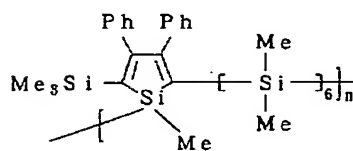
[SL-II1]



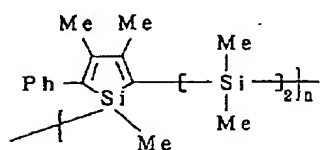
[SL-II2]



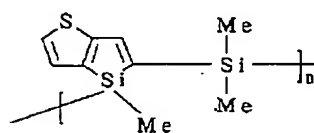
[SL-II3]



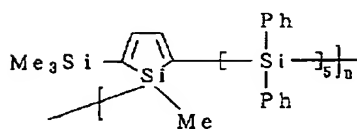
[SL-II4]



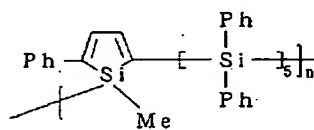
[SL-II5]



[SL-II6]



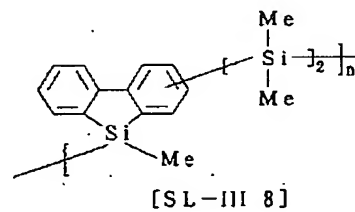
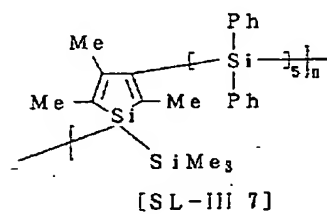
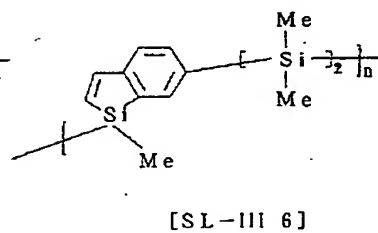
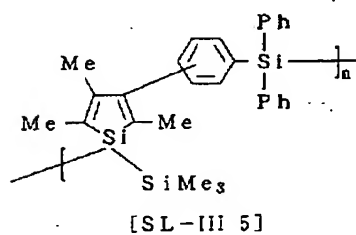
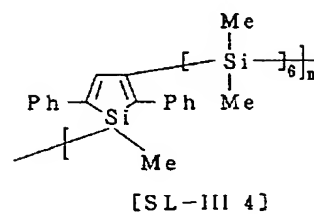
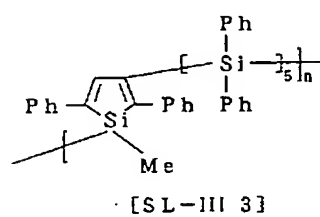
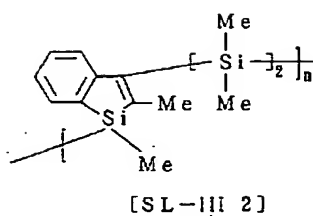
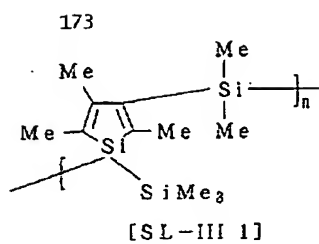
[SL-II7]



[SL-II8]

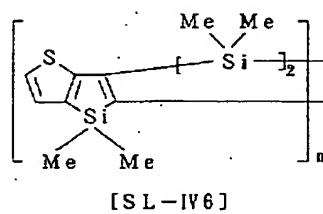
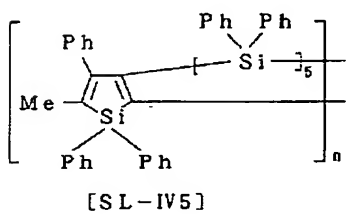
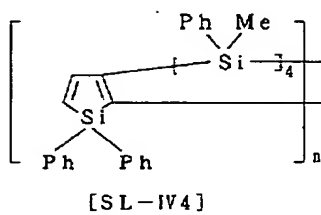
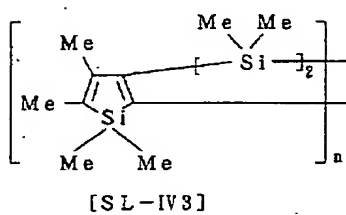
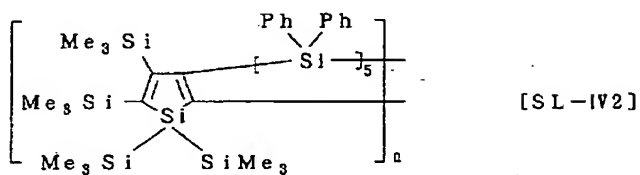
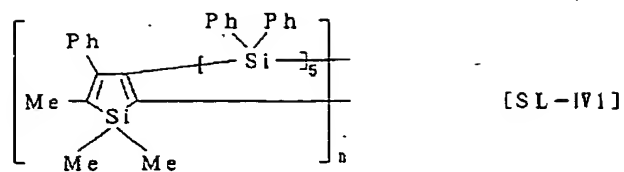
{0176}

{化121}



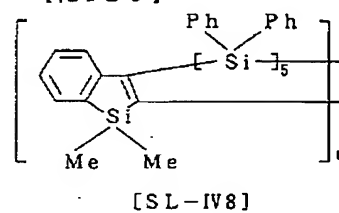
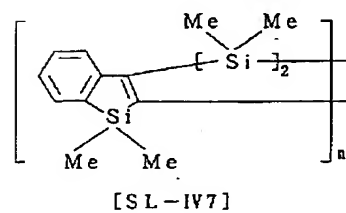
[0177]

30 [化122]



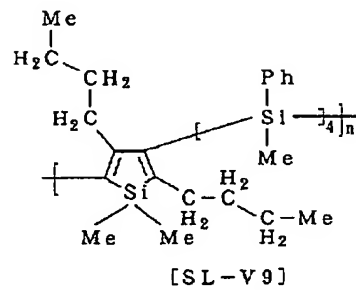
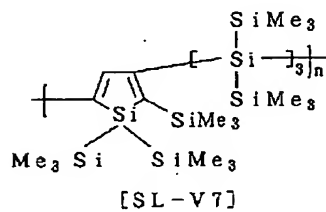
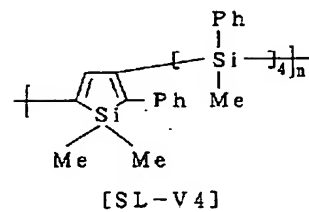
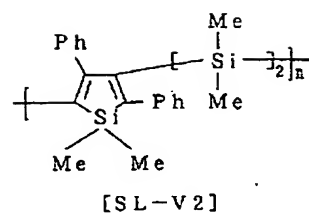
[0178]

\* \* [化123]



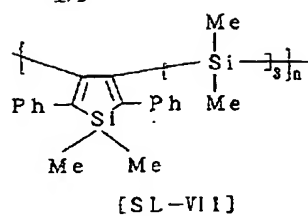
[0179]

[化124]

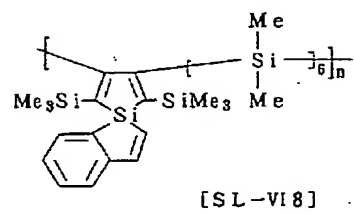
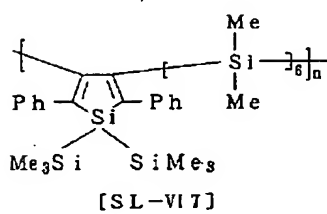
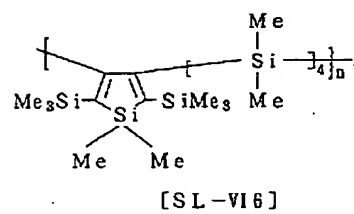
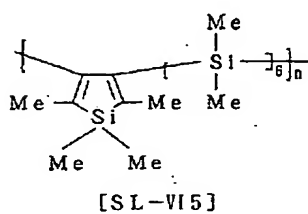
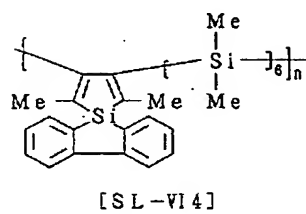
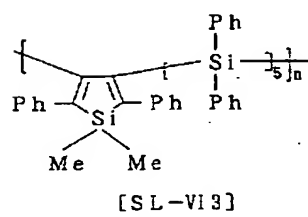
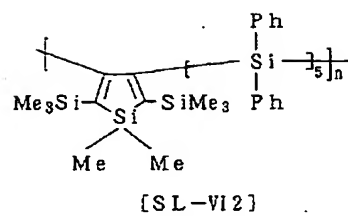


【化 1 2 5】

179

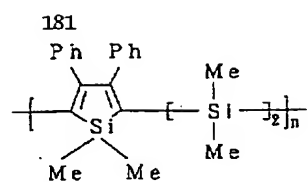


180

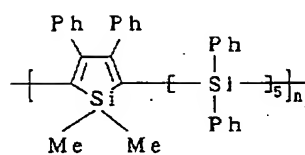


[0181]

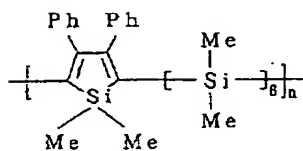
[化126]



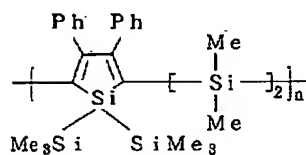
[SL-VII 1]



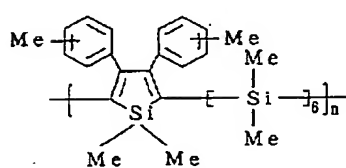
[SL-VII 2]



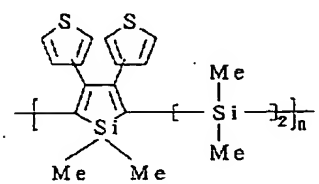
[SL-VII 3]



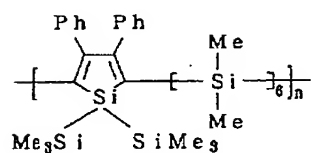
[SL-VII 4]



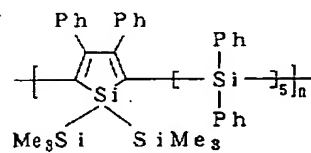
[SL-VII 5]



[SL-VII 6]



[SL-VII 7]



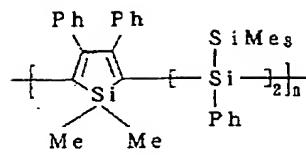
[SL-VII 8]

[0182]

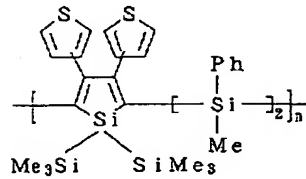
[化127]



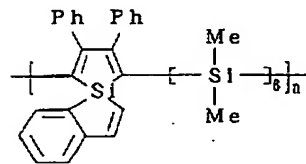
183



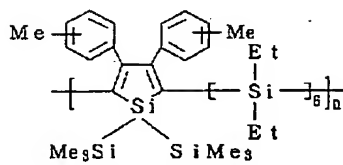
[SL-VII 9]



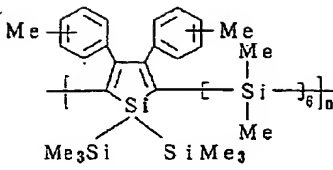
[SL-VII 11]



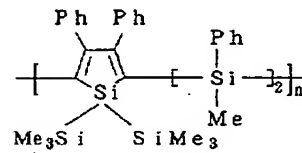
[SL-VII 13]



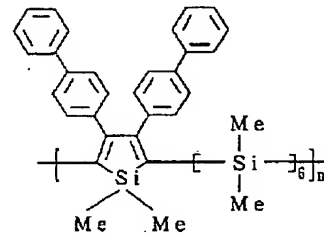
[SL-VII 15]



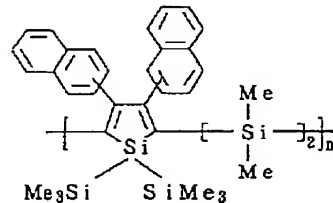
[SL-VII 10]



[SL-VII 12]

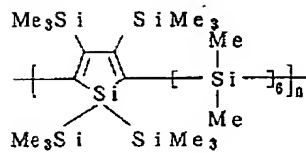


[SL-VII 14]

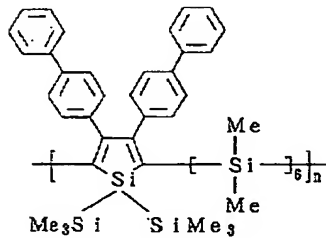


[SL-VII 16]

[0183]

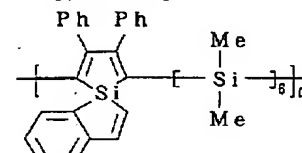


[SL-VII 17]

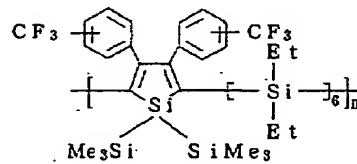


[SL-VII 19]

\* \* [化128]



[SL-VII 18]



[SL-VII 20]

なお、上述したポリシラン dendrimer に Si-H 結合 50 を有するポリシランまたは側鎖にヒドロキシメチルフェ

ニル基もしくは $-CH_2$ 、XR基を有するポリシランを結合させれば架橋させることができる。この場合、必要に応じて架橋剤を添加してもよい。同様な方法で、一般式〔ArPs-I〕、〔ArPs-II〕および〔SL-I〕～〔SL-VII〕で表される繰り返し単位を有する有機ケイ素ポリマーを架橋させることもできる。

〔0184〕次いで、本発明に係る有機ケイ素ポリマー膜に導電性を与えることにより、荷電粒子を用いた加工工程でのチャージアップを防止する方法について説明する。本発明において、有機ケイ素ポリマー膜に導電性を与えるためには、以下のような方法が用いられる。

〔0185〕(1) 導電性物質を混合した有機ケイ素ポリマー溶液を塗布することにより、有機ケイ素ポリマー膜に導電性を与える。

〔0186〕(2) 光または熱により導電性物質を発生する前駆体化合物を混合した有機ケイ素ポリマー溶液を塗布することにより、前駆体化合物を含有する有機ケイ素ポリマー膜を形成する。この場合、以下のようにして有機ケイ素ポリマー膜に導電性を与える。

〔0187〕(2-A) 前駆体化合物を混合した有機ケイ素ポリマー溶液を塗布して有機ケイ素ポリマー膜を形成した後、光を照射するかまたは加熱して導電性物質を発生させる。

〔0188〕(2-B) 前駆体化合物を混合した有機ケイ素ポリマー溶液を塗布して有機ケイ素ポリマー膜を形成し、さらにレジスト膜を形成した後、レジスト膜を通して有機ケイ素ポリマー膜に光を照射して導電性物質を発生させる。この方法では、レジストが露光しない波長の光を照射する。

〔0189〕(2-C) まず、前駆体化合物を混合した有機ケイ素ポリマー溶液を塗布して有機ケイ素ポリマー

膜を形成した後、レジスト膜を形成し、紫外線による露光および現像を行う。次に、露出した有機ケイ素ポリマー膜にEB露光に用いる電子線またはRIEにおいて発生するイオンもしくは光を照射して導電性物質を発生させる。

〔0190〕上記の方法の変形として、EB露光またはRIEと同時に光を照射して導電性物質を発生させてもよい。なお、EB露光と光照射を同時に行う場合には、レジストが露光しない波長の光を用いる。

〔0191〕(3) 有機ケイ素ポリマー膜の形成後またはレジスト膜の現像後に、気相から有機ケイ素ポリマー膜に導電性物質をドーピングする。

〔0192〕以上と同様な方法は有機ケイ素ポリマーをレジストとして用い、EB露光を行う場合にも同様に適用できる。

〔0193〕この方法で用いられる有機ケイ素ポリマーは特に限定されない。具体的には、これまでに例示したポリシランなどの有機ケイ素ポリマーのほか、たとえば一般式 $-(SiR^6R^6)-$ で表されるポリシランが挙げられる。ここで、 $R^6$ は、水素原子または炭素数1～20の置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよい。ポリシランは単独重合体でも共重合体でもよく、2種以上のポリシランが酸素原子、窒素原子、脂肪族基、芳香族基を介して互いに結合した構造を有するものでもよい。また、主鎖の繰り返し単位が $-(Si-C)-$ となっている有機ケイ素ポリマーを用いてもよい。これまでに例示した以外の有機ケイ素ポリマーを以下に示す。

〔0194〕

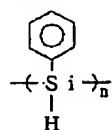
〔化129〕

10

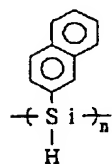
20

30

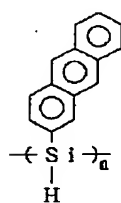
187



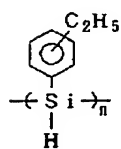
[PS-1]



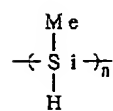
[PS-4]



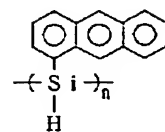
[PS-7]



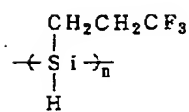
[PS-10]



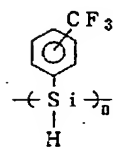
[PS-2]



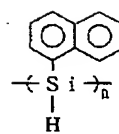
[PS-5]



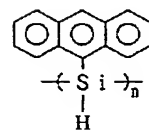
[PS-8]



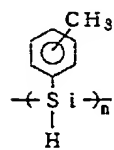
[PS-11]



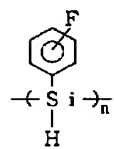
[PS-3]



[PS-6]



[PS-9]

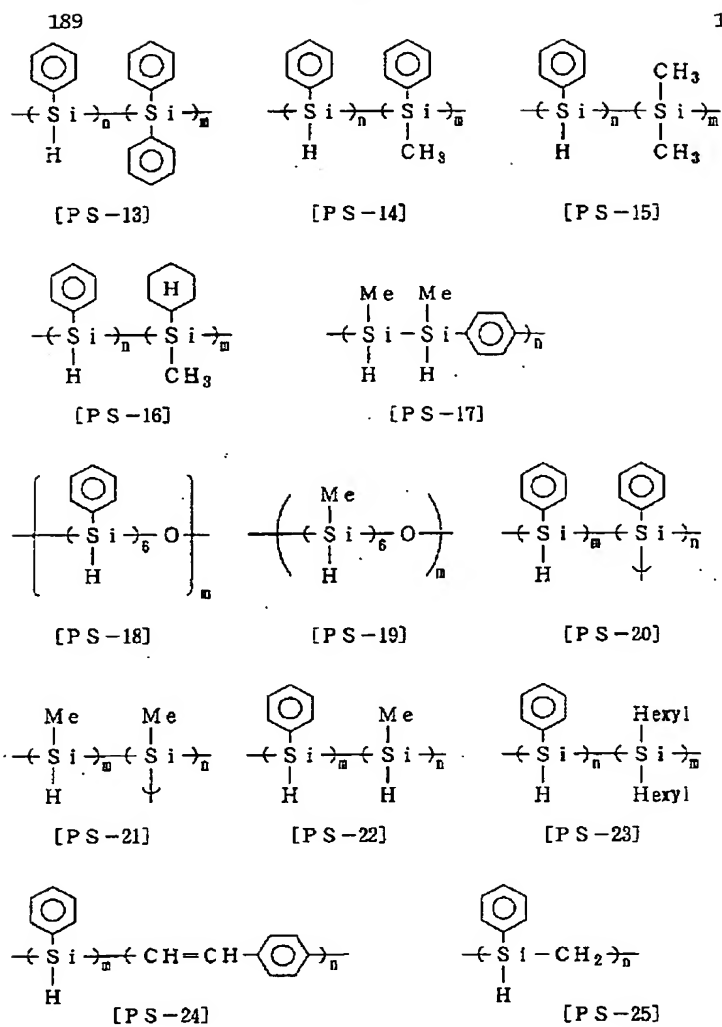


[PS-12]

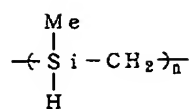
188

[0195]

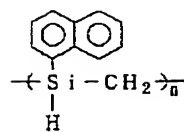
[化130]



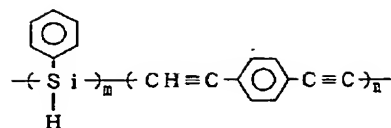
191



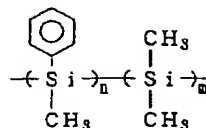
[PS-26]



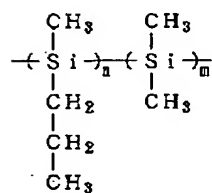
[PS-27]



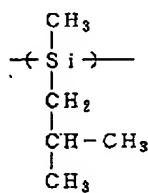
[PS-28]



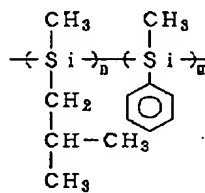
[PS-29]



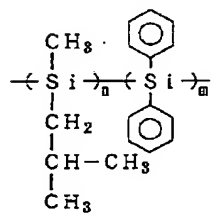
[PS-30]



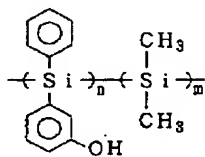
[PS-31]



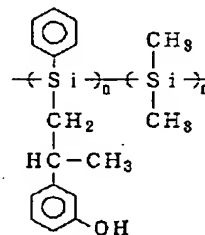
[PS-32]



[PS-33]

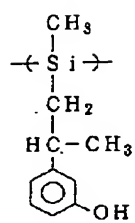


[PS-34]

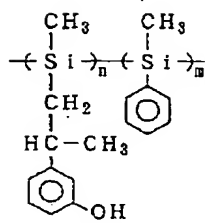


[PS-35]

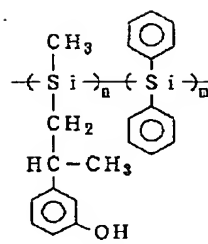
193



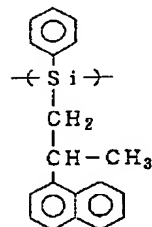
[PS-36]



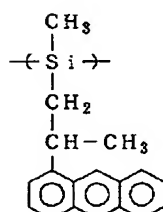
[PS-37]



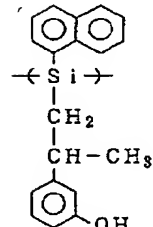
[PS-38]



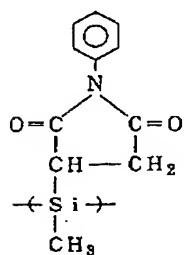
[PS-39]



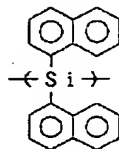
[PS-40]



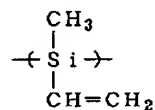
[PS-41]



[PS-42]



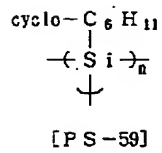
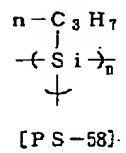
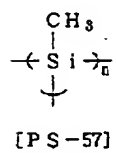
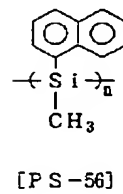
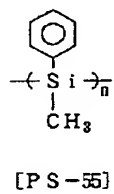
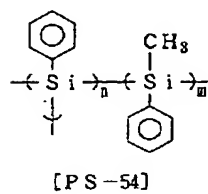
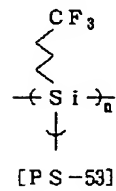
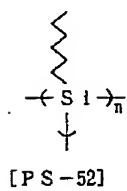
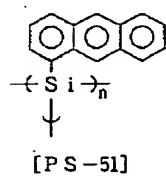
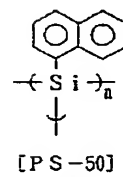
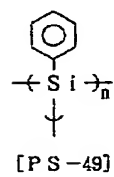
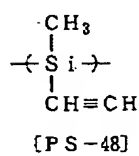
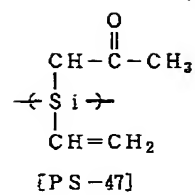
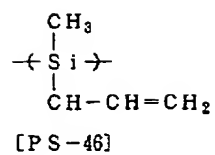
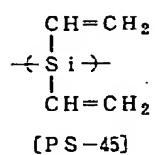
[PS-43]



[PS-44]

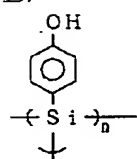
[0198]

[化133]

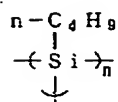


197

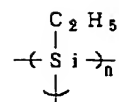
198



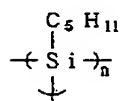
[PS-60]



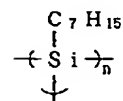
[PS-61]



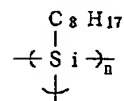
[PS-62]



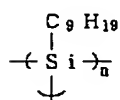
[PS-63]



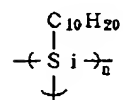
[PS-64]



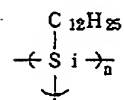
[PS-65]



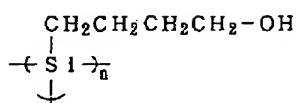
[PS-66]



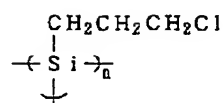
[PS-67]



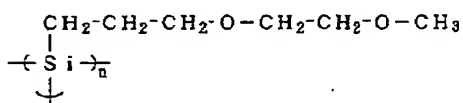
[PS-68]



[PS-69]



[PS-70]



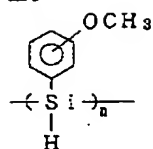
[PS-71]

[0200]

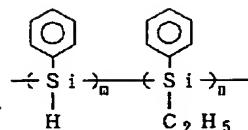
[化135]



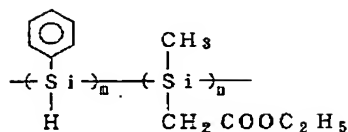
199



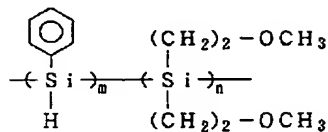
[PS-72]



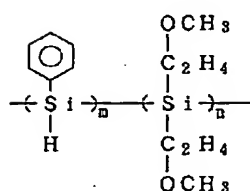
[PS-73]



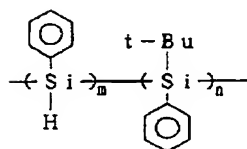
[PS-74]



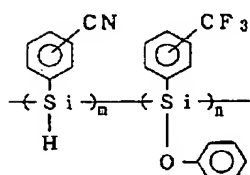
[PS-75]



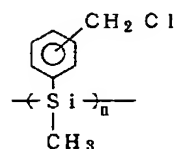
[PS-76]



[PS-77]



[PS-78]



[PS-79]

導電性物質としては、イオン伝導を起し得る物質、電子伝導を起し得る物質または有機ケイ素ポリマーとの間で光誘起電子移動を起し得る物質が用いられる。これらのうちでは、安定性の観点から、光電子移動により光導電性を与えるものが優れている。導電性物質の前駆体化合物とは、光照射または加熱により分解して導電性物質を発生する物質である。

【0201】導電性物質としては、有機スルホン酸、有機カルボン酸、多価アルコール、多価チオール、ハロゲン（たとえばヨウ素、臭素）、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnF}_4$ などが挙げられる。導電性物質の前駆体化合物としては、炭素クラスタ（たとえば $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{84}$ 、シアンアントラセン、ジシアンアントラセン、ト

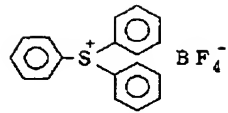
30 リフェニルビリリウム、テトラフルオロボレート、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、フタルイミドトリフレート、パークロロベンタシクロデカン、ジシアノベンゼン、ベンゾニトリル、トリクロロメチルトリアジン、ベンゾイルペルオキシド、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 $\text{t}$ -ブチルペルオキシド、フルオロアントラセン、ジフルオロアントラセンなどが挙げられる。炭素クラスタは、溶媒への溶解性が低いため、表面を有機基で修飾してもよい。これらの化合物の具体例を以下に示す。

【0202】

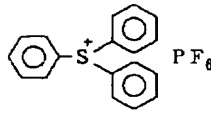
40 【化136】

201

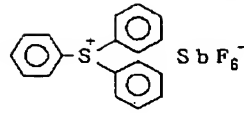
202



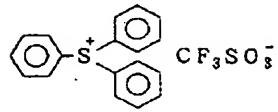
[CM-1]



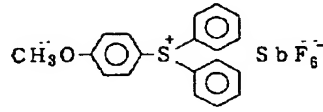
[CM-2]



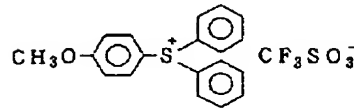
[CM-3]



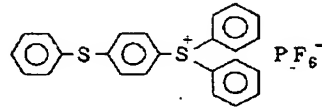
[CM-4]



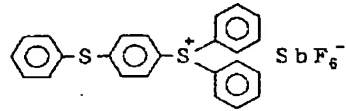
[CM-5]



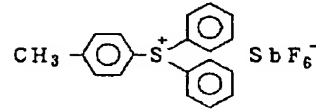
[CM-6]



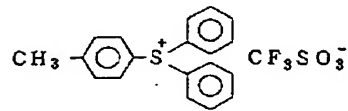
[CM-7]



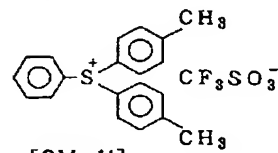
[CM-8]



[CM-9]



[CM-10]



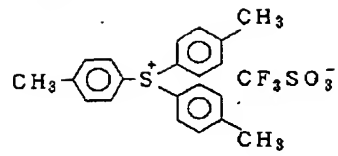
[CM-11]

[0203]

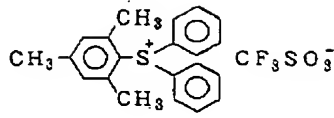
[化137]

203

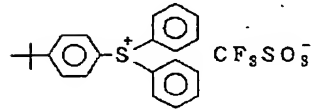
204



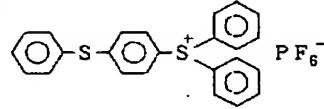
[CM-12]



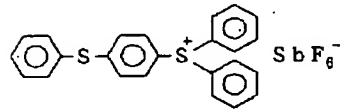
[CM-13]



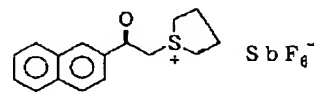
[CM-14]



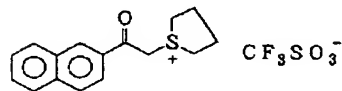
[CM-15]



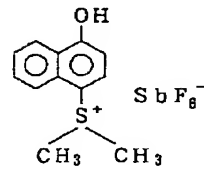
[CM-16]



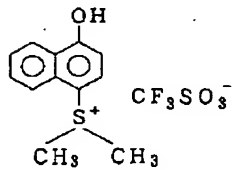
[CM-17]



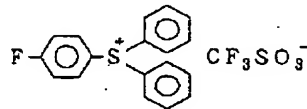
[CM-18]



[CM-19]



[CM-20]



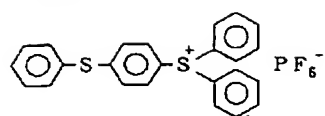
[CM-21]

{0204}

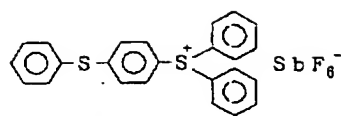
{化138}

205

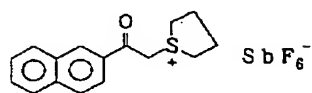
206



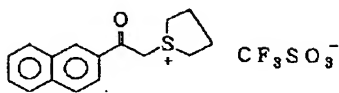
[CM-22]



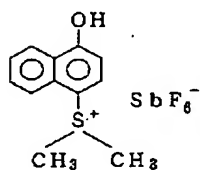
[CM-23]



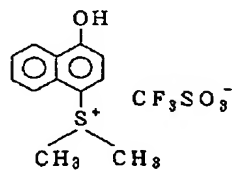
[CM-24]



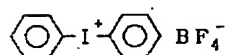
[CM-25]



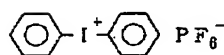
[CM-26]



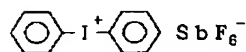
[CM-27]



[CM-28]



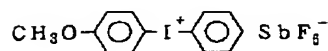
[CM-29]



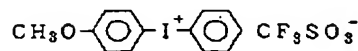
[CM-30]



[CM-31]



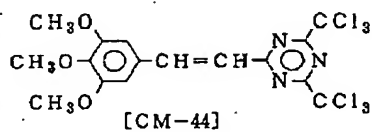
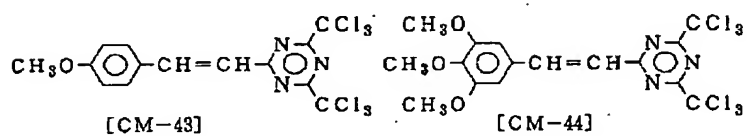
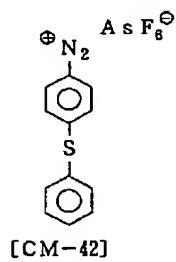
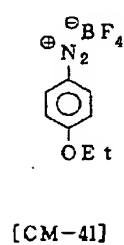
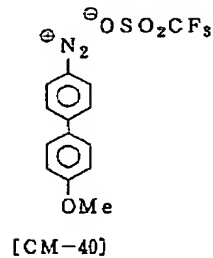
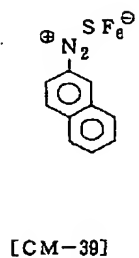
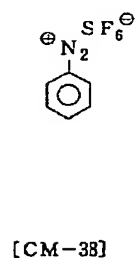
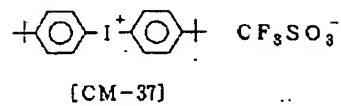
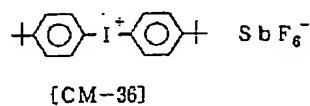
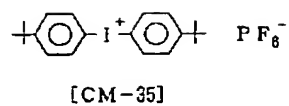
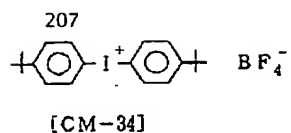
[CM-32]



[CM-33]

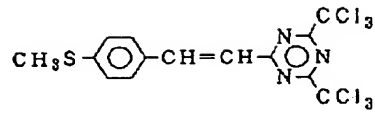
{0205}

{化139}

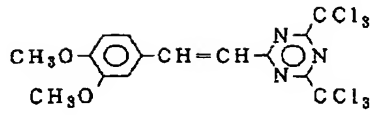


209

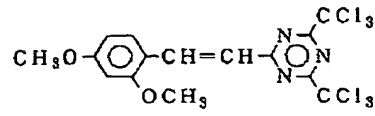
210



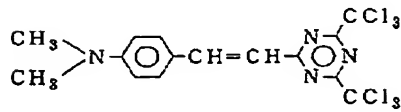
[CM-45]



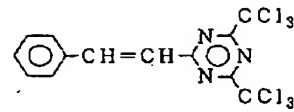
[CM-46]



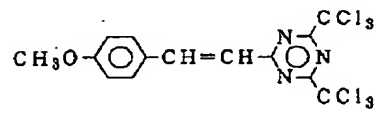
[CM-47]



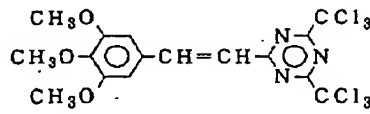
[CM-48]



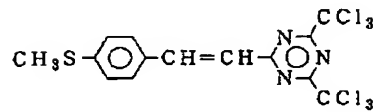
[CM-49]



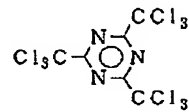
[CM-50]



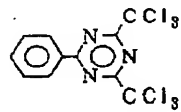
[CM-51]



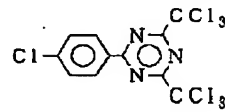
[CM-52]



[CM-53]



[CM-54]



[CM-55]

[0207]

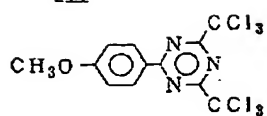
[化141]

(107)

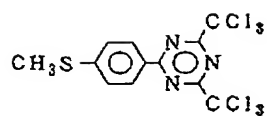
特開平 11-60735

211

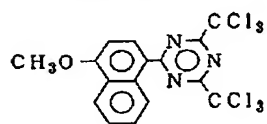
212



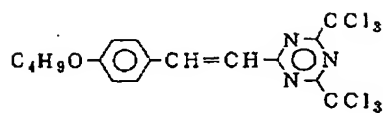
[CM-56]



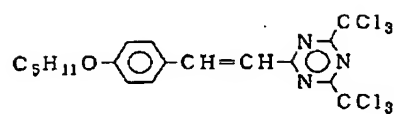
[CM-57]



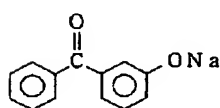
[CM-58]



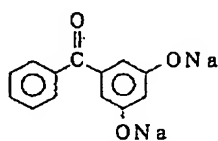
[CM-59]



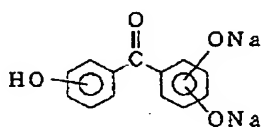
[CM-60]



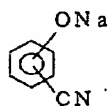
[CM-61]



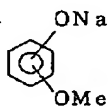
[CM-62]



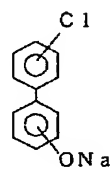
[CM-63]



[CM-64]



[CM-65]



[CM-66]

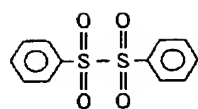
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa

[CM-67]

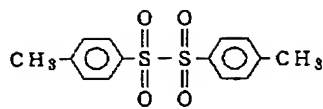
[0208]

[化142]

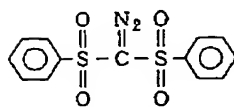
213



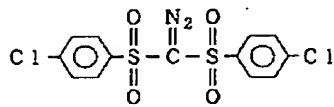
[CM-68]



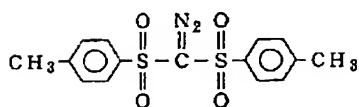
[CM-69]



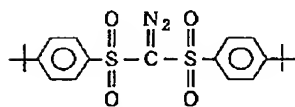
[CM-70]



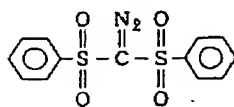
[CM-71]



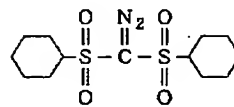
[CM-72]



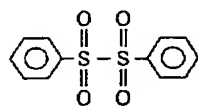
[CM-73]



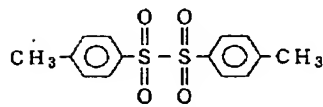
[CM-74]



[CM-75]



[CM-76]



[CM-77]

[0209]

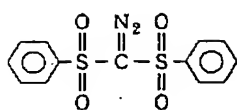
[化143]

214

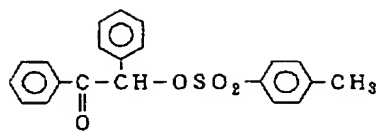


215

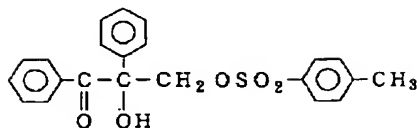
216



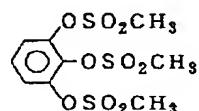
[CM-78]



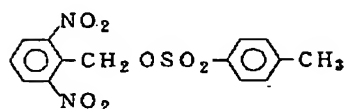
[CM-79]



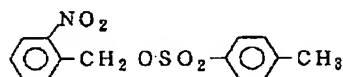
[CM-80]



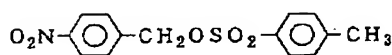
[CM-81]



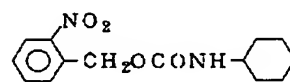
[CM-82]



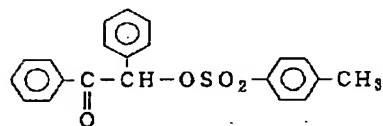
[CM-83]



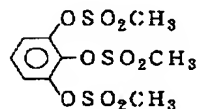
[CM-84]



[CM-85]



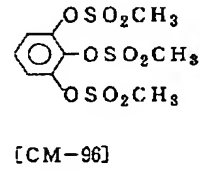
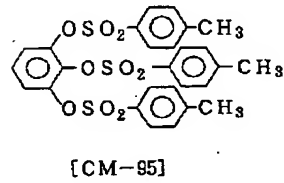
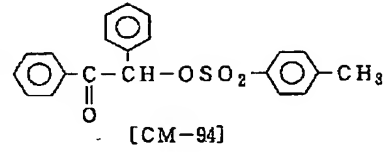
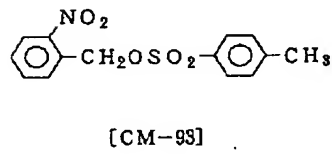
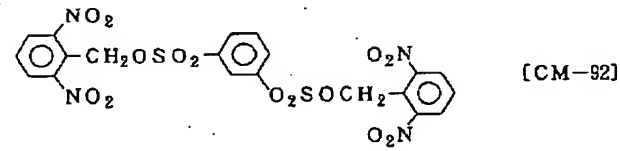
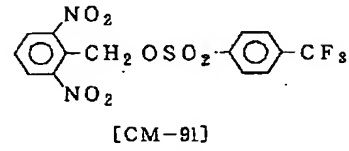
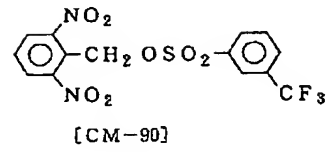
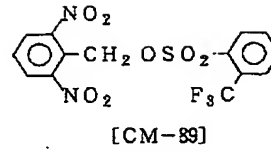
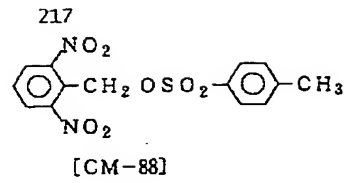
[CM-86]



[CM-87]

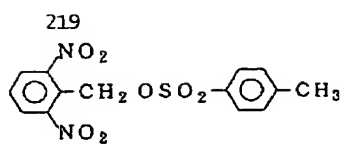
{0210}

{化144}

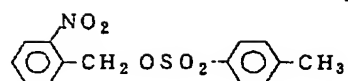


[0211]

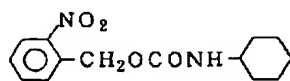
[化145]



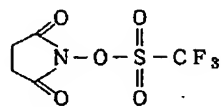
[CM-97]



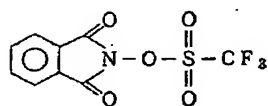
[CM-98]



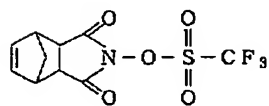
[CM-99]



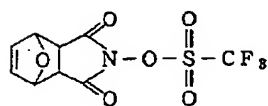
[CM-100]



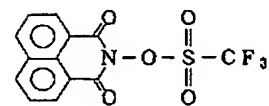
[CM-101]



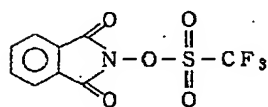
[CM-102]



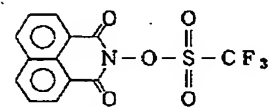
[CM-103]



[CM-104]



[CM-105]



[CM-106]

[0212]

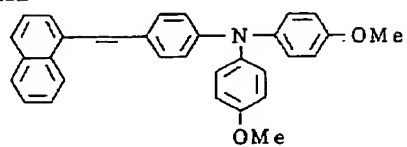
[化146]

(112)

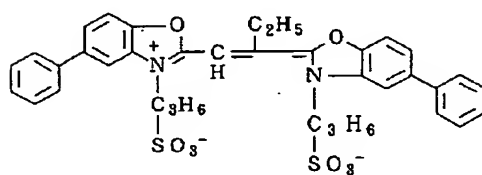
特開平 11 - 60735

221

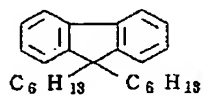
222



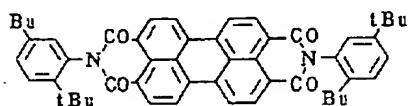
[CM-107]



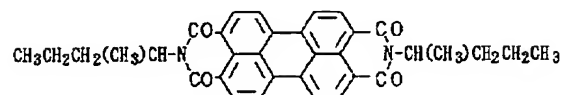
[CM-108]



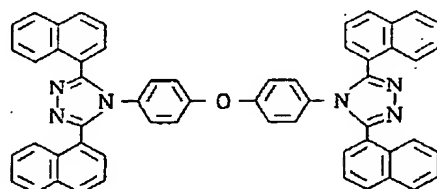
[CM-109]



[CM-110]



[CM-110]



[CM-111]

[0213]

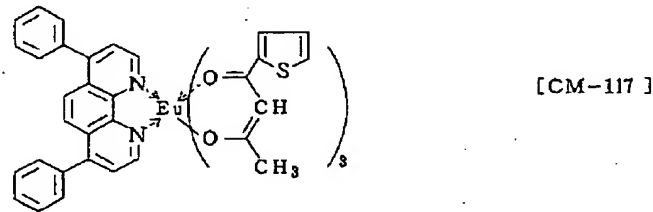
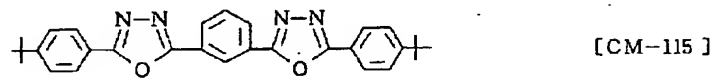
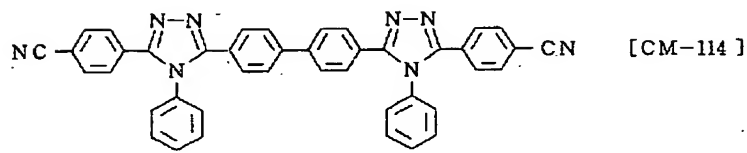
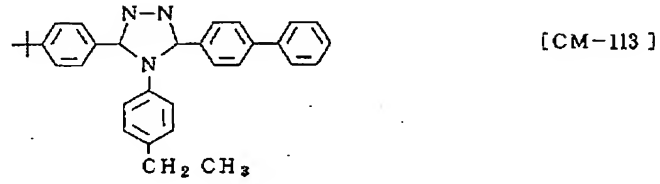
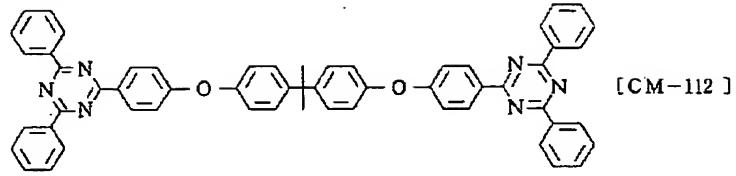
[化147]

(113)

特開平 11-60735

223

224



[0214]-

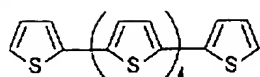
[化148]

(114)

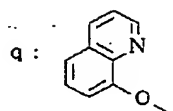
特開平 1 1 - 6 0 7 3 5

225

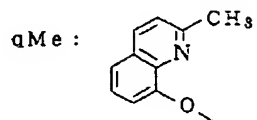
226



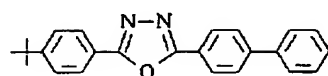
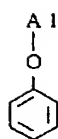
[CM-118]

 $\text{Ge q}_3$ 

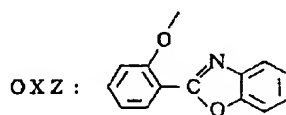
[CM-119]

 $\text{Al (qMe)}_2$ 

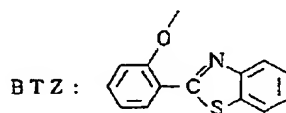
[CM-120]



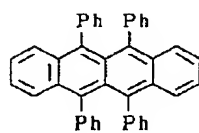
[CM-121]

 $\text{Zn (OXZ)}_2$ 

[CM-122]

 $\text{Zn (BTZ)}_2$ 

[CM-123]

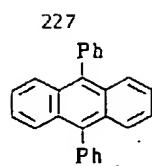


[CM-124]

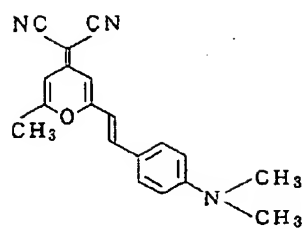
{0215}

【化149】

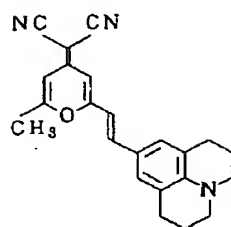
(115)



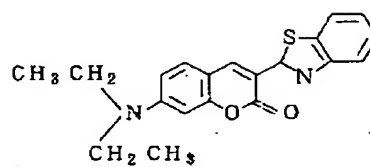
[CM-125]



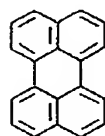
[CM-126]



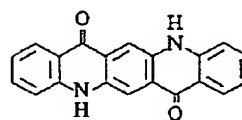
[CM-127]



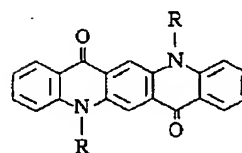
[CM-128]



[CM-129]



[CM-130]



[CM-131]

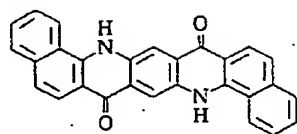
{0216}

30 {化150}

(116)

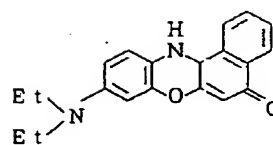
特開平 1 1 - 6 0 7 3 5

229

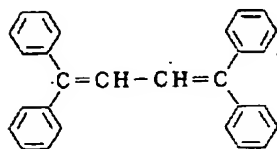


[CM-132]

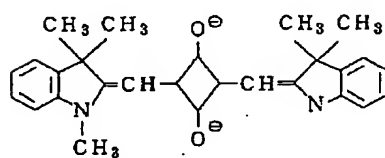
230



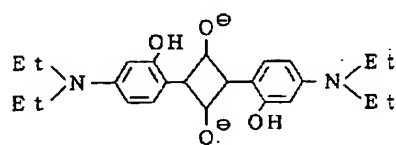
[CM-133]



[CM-134]



[CM-135]



[CM-136]

{ 0 2 1 7 }

{ 化 1 5 1 }

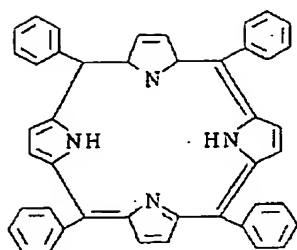


(117)

特開平 1 1 - 6 0 7 3 5

231

232



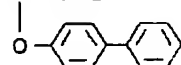
[CM-137]

Al(q)<sub>3</sub>

[CM-138]

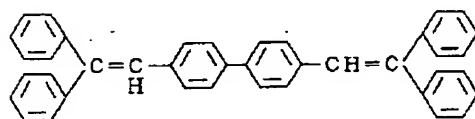
Al(qMe)<sub>2</sub>

[CM-139]

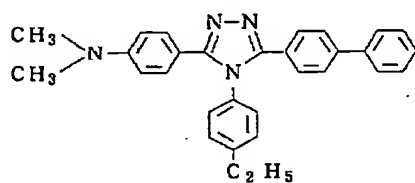


Be(q)<sub>2</sub>

[CM-140]



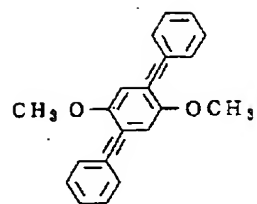
[CM-141]



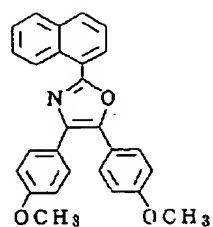
[CM-142]

[0218]

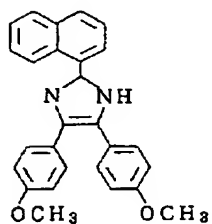
[化152]



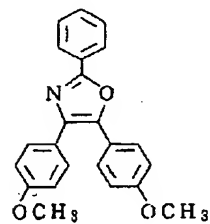
[CM-143]



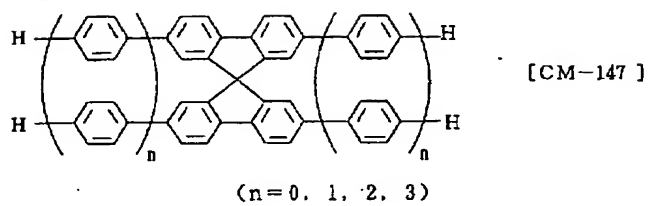
[CM-144]



[CM-145]

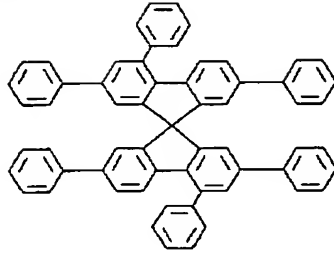


[CM-146]

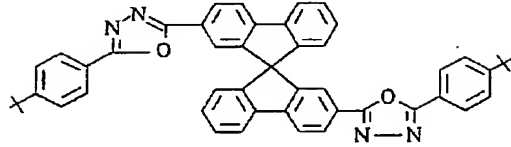


235

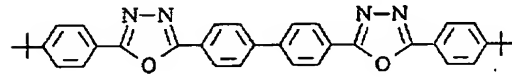
236



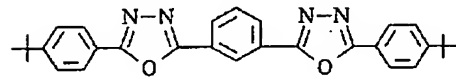
[CM-148]



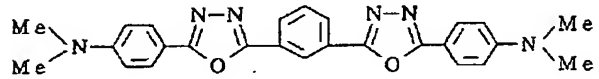
[CM-149]



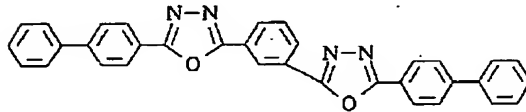
[CM-150]



[CM-151]



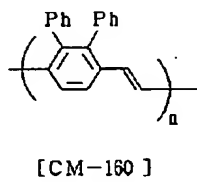
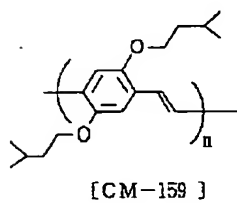
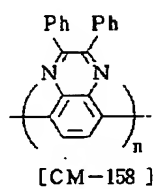
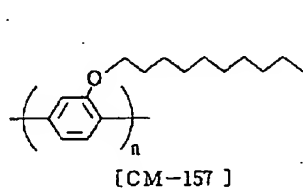
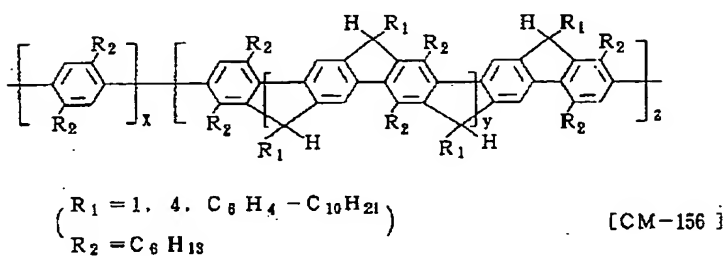
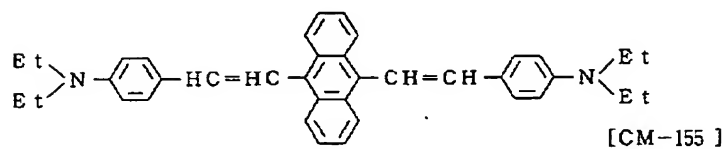
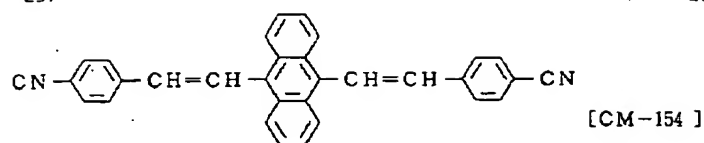
[CM-152]



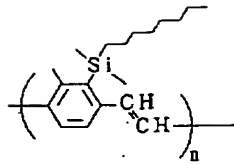
[CM-153]

[0220]

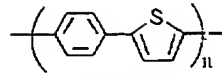
[化154]



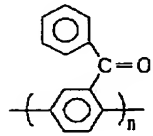
239



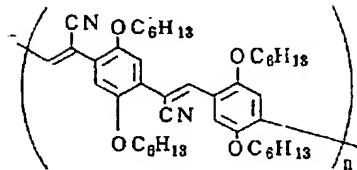
[CM-161]



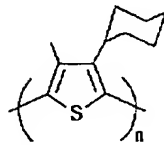
[CM-162]



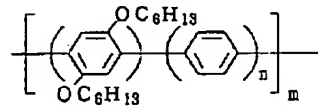
[CM-163]



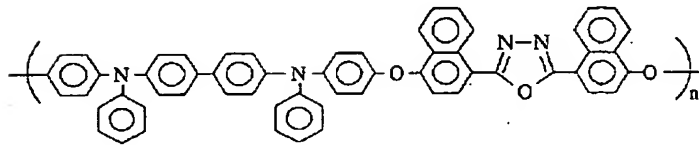
[CM-164]



[CM-165]



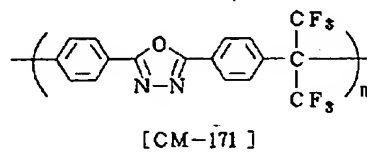
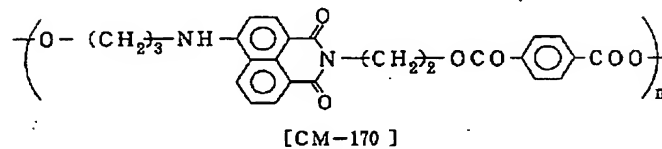
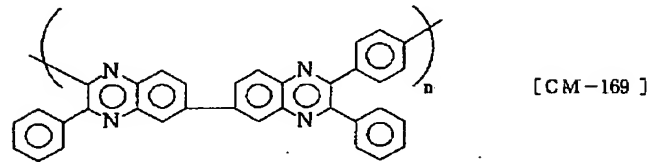
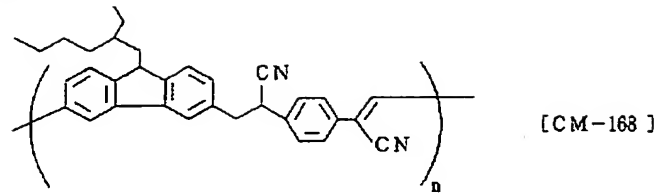
[CM-166]



[CM-187]

[0222]

[化156]



次に、図3 (A) ~ (D) を参照して、本発明の有機ケイ素ポリマーからなるエッチングマスクを用いたシリコン系絶縁膜の加工工程を説明する。なお、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  などの絶縁膜や、 $\text{AlSi}$ 、 $\text{AlSiCu}$ 、 $\text{Ti}$  サリサイド、 $\text{Co}$  サリサイド、 $\text{Cu}$  などの導電膜の加工も同様な工程で行うことができる。

【０２２３】図３（Ａ）に示すように、シリコン基板１１上にシリコン系絶縁膜１２、有機ケイ素ポリマー膜１３、およびレジスト膜１４を形成する。絶縁膜の膜厚は１０μｍ以下が好ましく、０．５～１μｍがより好ましい。絶縁膜の膜厚が１０μｍを超えるとアスペクト比が高くなり、エッチングストップなどのマイクロローディング効果が顕著に起こる。

【0224】有機ケイ素ポリマー膜の膜厚は20～500nm程度が好ましい。有機ケイ素ポリマー膜13の膜厚は、以下の2つの条件を満たすように決定する。

【0225】(1) 露光光の多重反射を考慮に入れてレジストと有機ケイ素ポリマー膜との界面での反射率を計算し、反射率が極力小さくなるような膜厚とする。レジストと有機ケイ素ポリマー膜との界面における反射率の有機ケイ素ポリマー膜厚依存性は、露光波長におけるレジスト、有機ケイ素ポリマー膜および絶縁膜の複素屈折率を用いて計算する。具体的な計算方法は、P. H. Ber-ning, Physics of Thin Film, Vol.1, pp.69-121(1963); A. E. Bell & F. W. Spong, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-14, pp.487 - 495(1978); K. Ohta & H. Isida, Applied Optics, Vol.29, pp.19

52 - 1958(1990) などの文献に記載されている。

【０２２６】（２）レジストパターンをマスクとして用いてエッチングできる膜厚で、かつエッチングされたポリシラン膜をマスクとして用いて絶縁膜をエッチングできる膜厚とする。

【０２２７】有機ケイ素ポリマー膜は、有機ケイ素ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液を塗布した後、ベーキングして溶媒を気化することにより形成される。このとき用いられる有機溶媒は極性溶媒でも無極性溶媒でもよい。極性溶媒としては、エーテル系溶媒（たとえばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール）、セロソルブ系溶媒（たとえばメチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート）、エステル系溶媒（たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル）などが挙げられる。無極性溶媒としては、トルエン、キシレン、ヘキサン、オクタン、クメン、ソルベントナフサなどが挙げられる。なお、ポリシランデンドリマーの溶媒としては、ハロゲン系溶媒（塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなど）を用いることもできる。本発明の有機ケイ素ポリマーはこれらの溶媒に対する溶解性に優れ、スピンコーティングなどの塗布法で容易に成膜できる。有機ケイ素ポリマーの重量平均分子量 $M_w$ は、５００～１００００００が好ましく、２０００～１００００００がより好ましい。これは、 $M_w$ が５００未満では溶媒に溶解し塗布して膜を形成した際に機械的強度に劣り、 $M_w$ が１００００００を超えると溶媒に対する溶解性が低下す

るためである。有機ケイ素ポリマーは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0228】この有機ケイ素ポリマー膜には、必要に応じて、下地との密着性を向上させるための密着性向上剤；絶縁膜からレジスト膜中への反射光を防ぐための、紫外線を吸収する染料またはポリマー（たとえばポリスルホン、ポリベンズイミダゾール）；下地とのぬれ性を向上させるための界面活性剤などを添加してもよい。この場合、ベーキングを経て成膜された、添加剤を含む有機ケイ素ポリマー膜中におけるシリコン含有量が1〜50重量%の範囲となるように添加剤の配合量を調整する。シリコンの含有量が1重量%未満になると、露光光を十分に吸収することができず、しかもレジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする際に十分なエッチング速度比が得られない。一方、シリコン含有量が50重量%を超える膜は塗布性が悪く、塗膜にピンホールが生じやすくなる。

【0229】レジスト膜は、有機ケイ素ポリマー膜上にレジスト溶液を塗布した後、ベーキングすることにより形成される。レジスト膜の膜厚が薄いほど、露光時の露光量マージン、フォーカスマージン、または解像度を向上させることができる。このため、レジスト膜の膜厚は、有機ケイ素ポリマー膜を寸法制御性よくエッチングできる範囲で、できるだけ薄い方がよく、500nm以下が好ましい。レジストは、紫外光、電子線などの露光によってパターンニング可能な組成物であれば特に限定されない。また、目的に応じて、ポジ型またはネガ型のレジストを選択して使用することができる。ポジ型レジストとしては、たとえばナフトキノンジアジドとノボラック樹脂からなるレジスト（IX-770、日本合成ゴム社製）、*t*-BOCで保護したポリビニルフェノール樹脂とオニウム塩とからなる化学増幅レジスト（APEX-E、シップレー社製）などが挙げられる。ネガ型レジストとしては、たとえばポリビニルフェノール、メラミン樹脂および光酸発生剤からなる化学増幅レジスト（XP-89131、シップレー社製）、ポリビニルフェノールとビスアジド化合物とからなるレジスト（RD-200D、日立化成社製）などが挙げられる。レジスト膜中に発生する定在波によりレジストパターンの寸法制御性が劣化するのを防止するために、レジスト中に紫外線を吸収するクマリン、クルクミンなどの染料を添加してレジストの透明度を低下させてもよい。

【0230】なお、下地からレジスト膜への露光光反射をより確実に防止して現像後のレジストプロファイルを良好な形状にするために、有機ケイ素ポリマー膜とレジスト膜との間に10〜150nm程度の膜厚の薄膜を形成してもよい。この目的で形成される薄膜の材料およびその成膜方法としては、以下のようなものが挙げられる。たとえば、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、酸窒化シリコン膜、シリコンカーバイド膜またはカーボン膜

を、スパッタ法またはCVD法により成膜する。また、ポリスルホン、ポリアミド、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンなどのポリマーを乳酸エチル、シクロヘキサノンなどの有機溶媒に溶解した溶液をスピンコーティングして成膜する。後者の場合には、クマリン、クルクミンなどの染料を添加してもよい。

【0231】また、レジスト膜上に、上層反射防止膜を形成し、レジスト膜と空気との界面での光反射を低下させることにより、レジスト膜中での定在波の発生を抑えるようにしてもよい。このような上層反射防止膜としては、たとえばヘキスト社製のAquataraなどが挙げられる。

【0232】次に、図3（B）に示すように、所望のパターンを有するマスクを通して露光光である紫外光をレジストに照射した後、現像することによりレジストパターンを形成する。紫外光を照射するための光源としては、水銀灯、またはXeF（波長=351nm）、XeCl（波長=308nm）、KrF（波長=248nm）、KrCl（波長=222nm）、ArF（波長=193nm）、F<sub>2</sub>（波長=151nm）などのエキシマレーザーが挙げられる。本発明の有機ケイ素ポリマーはSi-Siを有し、波長150〜360nmの紫外線に対する吸収性が高いので、露光光を吸収してレジスト膜中への反射光を抑制できる。この結果、現像後のレジストプロファイルに定在波に起因する波打ち形状は見られない。また、レジスト膜厚および絶縁膜厚に変動があっても、レジストパターン寸法の変動量を抑えることができる。レジストの現像液としては、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの有機アルカリ水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ水溶液、またはキシレン、アセトンなどの有機溶媒が用いられる。

【0233】次いで、図3（C）に示すように、レジストパターンをマスクとして用いて有機ケイ素ポリマー膜（エッチングマスク）をエッチングする。エッチング方式としては、たとえば反応性プラズマエッチング、マグネトロン反応性プラズマエッチング、電子ビームプラズマエッチング、TCPプラズマエッチング、ICPプラズマエッチング、またはECRプラズマエッチングなどが挙げられる。ソースガスとして、CF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Br、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>、(CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>Br)+(Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>)、Cl<sub>2</sub>(+H<sub>2</sub>)、SiCl<sub>4</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>+Ar、SF<sub>6</sub>(+N<sub>2</sub>)、HBr、HI、HCl、Cl<sub>2</sub>+Heの群から選択されるいずれかの組合せを使用することが好ましい。これらのソースガスを用いれば、レジストと有機ケイ素ポリマー膜とのエッチング速度比を高くとすることができ、寸法制御性よく有機ケイ素ポリマー膜をエッチングできる。この理由は以下のように考えられる。すなわち、これらのエッチャントは、レジストを

構成する原子とは化学反応を起こしにくく揮発性生成物を生成しにくいのに対して、有機ケイ素ポリマー膜に含まれるシリコンとは化学反応を起こして蒸気圧が高い揮発しやすい生成物を生じさせるためである。特に、 $\text{Cl}$ 、または $\text{HBr}$ を含むソースガスをを用いれば、有機ケイ素ポリマー膜を高速度比でエッチングすることができる。その結果、レジストの膜厚を薄くしてもレジストが削れてなくなったり、レジストパターンが後退して有機ケイ素ポリマー膜パターンの寸法制御性が劣化することがない。

【0234】最後に、図3(D)に示すように、レジストパターンと有機ケイ素ポリマー膜パターンとをマスクとして、絶縁膜をエッチングする。エッチング方式としては、たとえば反応性プラズマエッチング、マグネトロン反応性プラズマエッチング、電子ビームプラズマエッチング、TCPプラズマエッチング、ICPプラズマエッチング、またはECRプラズマエッチングなどが挙げられる。ソースガスとしてはフッ素系ガス、たとえば $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{CF}_4 + (\text{H}_2, \text{C}_2\text{F}_6)$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{CHF}_3 + \text{CO}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{CO}$ などが好ましい。これらのソースガスをを用いた場合には、シリコン系絶縁膜を高い速度比でエッチングできる。このとき、レジストパターンまたは有機ケイ素ポリマー膜パターンの表面での重合膜の堆積が顕著でエッチング形状が劣化する場合、ソースガスにアルゴンまたは酸素を添加して重合膜を除去できるようにすることが好ましい。

【0235】ここで、図4(A)および(B)に示すように、図3(C)の工程の後に、有機ケイ素ポリマー膜パターン上に残存しているレジストパターンを除去し、有機ケイ素ポリマー膜パターンのみをマスクとして絶縁膜をエッチングする方法を採用することもできる。

【0236】なお、本発明の有機ケイ素ポリマーは、電子線、X線などの高エネルギー線により分解するので、レジスト材料としての応用も期待できる。この場合、照射する高エネルギー線の種類と有機ケイ素ポリマー中の置換基との組み合わせに応じて、ポジ型としてもネガ型としても使用できる。これは、高エネルギー線により分解生成した低分子量のシラン系化合物が現像液に対して高い溶解性を示す場合と、高エネルギー線により新たに活性種が生成してこの活性種との反応により架橋が進行して現像液に対する溶解性が低下する場合とがあるからである。

【0237】次いで、本発明の有機ケイ素ポリマーをレジストとして用いる方法を図5(A)～(C)を参照して説明する。

【0238】まず、図5(A)に示すように、シリコン基板11上に絶縁膜12および有機ケイ素ポリマー膜13を形成する。絶縁膜12および有機ケイ素ポリマー膜13の膜厚などは図3(A)で説明したのと同様でよ

い。

【0239】なお、ポリシラン膜13の露光の際に絶縁膜12からの反射光を抑制するために、絶縁膜12とポリシラン膜13との間に反射防止膜を形成してもよい。反射防止膜の材料および成膜方法は、特に限定されないが、例えば次のような材料および方法を挙げることができる。

【0240】(1)窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、酸窒化シリコン膜、シリコンカーバイド膜またはカーボン膜をスパッター法またはCVD法により成膜する。

【0241】(2)ポリスルホン、ポリアミド、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンなどのポリマーを乳酸エチル、シクロヘキサノンなどの有機溶剤に溶解して調製した溶液をスピンコーティングして成膜する。これらの溶液中にクマリン、クルクミンなどの染料を添加してもよい。

【0242】反射防止膜の膜厚は、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ がより好ましい。反射防止膜の膜厚が $0.001 \mu\text{m}$ 未満では、露光光を十分に吸収することができない。膜厚が $10 \mu\text{m}$ を超えると、反射防止膜をエッチングするときの寸法変換差が顕著に起こる。

【0243】次に、図5(B)に示すように、有機ケイ素ポリマー膜13のパターニングを行う。望ましいパターニング方法として、以下のような方法が挙げられる。

【0244】(1)紫外線を所望のパターンを有するマスクを通して有機ケイ素ポリマー膜13に照射して露光部を酸化し、シロキサン結合を生成する。有機ケイ素ポリマーが紫外線を吸収すると、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が開裂して雰囲気中の酸素とシリコンが結合してシロキサン結合が生成し、酸化シリコンのような膜となる。そして、酸化シリコン膜に改質された露光部をフッ素を含むガス系、より好ましくはフロロカーボンを含むガス系で選択的にエッチングすることによって、有機ケイ素ポリマー膜パターンを形成する。

【0245】(2)紫外線を所望のパターンを有するマスクを通して有機ケイ素ポリマー膜13に照射し、露光部にシロキサン結合を生成する。そして、未露光部を、臭素または塩素を含むハロゲン系ガス、例えば $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HBr}$ などをソースガスとして用いて選択的にエッチングすることによって、有機ケイ素ポリマー膜パターンを形成する。

【0246】最後に、図5(C)に示すように、有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして用いて絶縁膜12をエッチングする。絶縁膜12のエッチング条件は、図3(D)で説明したのと同様でよい。図5(B)の工程で(1)の方法を用いる場合には、有機ケイ素ポリマー膜13の露光部とその直下の絶縁膜12を一括してエッチングすることができるので、工程数を著しく削減することができる。



[0247]

【実施例】

## 合成例1

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン130mLと無水ジグライム20mLとの混合溶媒中に塩化銅(Ⅰ)0.3082gおよび金属ナトリウム17.90g(0.780mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からジフェニルジクロロシラン63.38g(0.250mol)および1,2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン15.18g(0.0593mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約20分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、30分間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、エタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して、[LPS-1]のポリシランを得た。収量は21.86g(41.0%)であった。

[0248]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.75 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン = 2.9 : 1.0

$^{13}\text{C-NMR}$  (ppm) -5.25, -0.4, 1.0, 8.50, 10.20, 12.4, 127.5, 128.4, 134.4, 137.2

IR (KBr) 3075, 3040, 2980, 2930, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1070, 885, 780, 745, 730, 690

GPC (THF)  $M_w = 4500$

## 合成例2

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン130mLと無水ジグライム20mLとの混合溶媒中に塩化銅(Ⅰ)0.3056gおよび金属ナトリウム17.92g(0.781mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からジフェニルジクロロシラン63.41g(0.250mol)および1,2-ビス(ジクロロメ

チルシリル)エタン6.44g(0.0251mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約15分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、30分間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にエタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、乳酸エチル1000mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-1]のポリシランを得た。収量は1.58g(3.3%)であった。

[0249]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.75 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン = 1.1 : 1.0

$^{13}\text{C-NMR}$  (ppm) -5.25, -0.4, 1.0, 8.50, 10.20, 12.4, 127.5, 128.4, 134.4, 137.2

IR (KBr) 3075, 3040, 2980, 2930, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1070, 885, 780, 745, 730, 690

GPC (THF)  $M_w = 5600$

## 合成例3

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン130mLと無水ジグライム20mLとの混合溶媒中に塩化銅(Ⅰ)0.3085gおよび金属ナトリウム17.90g(0.781mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からジメチルジクロロシラン32.28g(0.250mol)および1,2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン15.22g(0.0593mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約15分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.89g(0.10mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、30分間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、エタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した

後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-3]のポリシランを得た。収量は1.05g(4.5%)であった。

【0250】<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)

<sup>13</sup>C-NMR(ppm) -5.25, -3.41, -0.4, 1.0, 8.50, 10.20, 12.4

IR(KBr) 2930, 2875, 2850, 1475, 1450, 1265, 1097, 780, 725, 685

GPC(THF) Mw=6000

#### 合成例4

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン130mLと無水ジグライム20mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.9927gおよび金属ナトリウム21.69g(0.943mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からフェニルトリクロロシラン31.72g

(0.250mol)および1,2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン15.22g(0.0593mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約15分間で滴下し、3時間反応させた。無水トルエン100mLおよびTHF100mLに分散させた水素化ナトリウム6.54g(含有量60~72wt%)を加え、溶媒還流温度で2時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.89g(0.10mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、30分間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にエタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-23]のポリシランを得た。収量は10.34g(32.4%)であった。

【0251】<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1~7.75 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン=4.5:10

<sup>13</sup>C-NMR(ppm) -5.25, -0.4, 1.0, 8.51, 10.20, 12.4, 127.1, 128.6, 134.1, 137.5

IR(KBr) 3075, 3040, 2980, 2930, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1065, 885, 780, 745, 730, 690

GPC(THF) Mw=4200

#### 合成例5

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン130mLと無水ジグライム20mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3053gおよび金属ナトリウム17.92g(0.781mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からシクロヘキシルメチルジクロロシラン49.34g(0.250mol)および1,2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン15.20g(0.0593mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約15分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.89g(0.10mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、エタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-5]のポリシランを得た。収量は7.54g(19.7%)であった。

【0252】<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 2.1 (br, 脂肪族プロトン)

<sup>13</sup>C-NMR(ppm) -5.25, -3.41, -0.4, 1.0, 8.50, 10.20, 12.4, 26.95, 28.50, 31.60

IR(KBr) 2930, 2875, 2850, 1475, 1450, 1265, 1250, 1097, 845, 780, 745, 725, 685

GPC(THF) Mw=15000

#### 合成例6

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン114.4mLと無水ジグライム17.6mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.2661gおよび金属ナトリウム18.91g(0.787mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からナフチルメチルジクロロシラン52.96g(0.220mol)および1,2-ビ

ス(ジクロロメチルシリル)エタン13.55g(0.0529mol)を無水トルエン44mLに溶解した溶液を約20分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン9.58g(0.082mol)を無水トルエン20mLに溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、エタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-7]のポリシランを得た。収量は5.98g(13.8%)であった。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -1.0~1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.5~8.3 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン:芳香族プロトン=7.5:10

$^{13}\text{C-NMR}$  (ppm) -5.25, -3.2, -0.4, 1.0, 8.50, 10.20, 12.4, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8, 12.9, 13.1, 13.3, 13.4, 13.6, 13.7, 13.8, 13.8

IR (KBr) 3075, 3040, 2980, 2930, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1070, 885, 780, 745, 730, 690

GPC (THF) Mw=3400

#### 合成例7

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン78mLと無水ジグライム12mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.1840gおよび金属ナトリウム18.911g(0.787mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からナフチルフェニルジクロロシラン46.26g(0.153mol)および1,2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン9.2g(0.0359mol)を無水トルエン50mLに溶解した溶液を約20分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン6.52g(0.0882mol)を無水トルエン12mLに溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、エタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマ

ーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、80℃で真空乾燥して[LPS-4]のポリシランを得た。収量は4.39g(13.8%)であった。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -1.0~1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1~8.4 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン:芳香族プロトン=2:10

$^{13}\text{C-NMR}$  (ppm) -5.25, -0.5, 1.0, 8.40, 10.10, 12.3, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8, 12.9, 13.1, 13.3, 13.4, 13.6, 13.7, 13.8, 13.8

IR (KBr) 3075, 3040, 2980, 2930, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1070, 885, 780, 745, 730, 690

GPC (THF) Mw=2150

#### 合成例8

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコに、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン10mLとメチルビニルジクロロシラン70.55g(0.500mol)を入れ、白金触媒(東芝シリコン社製)を溶解させた無水キシレン30mLを加えた後、オイルバスで80~120℃に加熱した。フェニルジクロロシラン106.28g(0.600mol)を溶解させた無水キシレン10mLを滴下漏斗に入れ、約90分間かけて徐々に滴下した。さらに2時間反応させた後、減圧蒸留を2回行い、1-ジクロロメチルシリル-2-ジクロロフェニルシリルエタン134.0g(84.2%)を得た。この化合物の融点は123.5~126.5℃(10mmHg)であった。

$^1\text{H-NMR}$  滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140mLと無水アニソール10mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.359gおよび金属ナトリウム20.5g(0.896mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水トルエン50mLに溶解したジフェニルジクロロシラン63.34g(0.250mol)および1-ジクロロメチルシリル-2-ジクロロフェニルシリルエタン19.08g(0.0599mol)を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水キシレン20mLに溶解したトリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を加え、2時間反応

させた後、室温まで冷却した。トルエン500 mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100 mLを加えて溶解させた後、乳酸エチル500 mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ過して分離した後、トルエンに溶解した。この溶液をイオン交換水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100 mLを加えて溶解した後、乳酸エチル500 mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、90°Cで真空乾燥した。収量は26.9 g (47.9%)であった。このポリマー25.01 gをトルエン100 mLに再溶解し、PGMEA1000 mL中に注いでポリマーを再沈殿させた。ポリマーをろ取した後、90°Cで真空乾燥した。収量は7.83 g (31.3%、total 15.0%)であった。このポリマー5.20 gをトルエン50 mLに再溶解し、PGMEA500 mL中に注いでポリマーを再沈殿させた。ポリマーをろ取した後、90°Cで真空乾燥して[LPS-24]のポリシランを得た。収量は2.88 g (55.4%、total 18.3%)であった。

【0256】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.8 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン = 10:1.51

<sup>13</sup>C-NMR (ppm) -5.2, -0.4, 1.0, 8.50, 10.2, 12.4, 127.6, 128.7, 134.2, 137.4

IR (KBr) 3070, 3040, 2985, 2940, 2860, 1605, 1495, 1470, 1430, 1265, 1095, 1070, 885, 780, 745, 730, 690

GPC (THF) Mw = 12000

#### 合成例9

アルゴン雰囲気下、-20°Cで乾燥したジエチルエーテル60 mLおよびジルコノセンジクロル5.34 gを攪拌し、1.5 Mのジエチルエーテルを少量ずつ添加して70分間攪拌した。さらに、0°Cで30分間攪拌した後、ジエチルエーテルを取り除き、生成した白い固体を昇華させてジルコノセンジメチルを得た。次に、フェニルシランにジルコノセンジメチルを50:1のモル比で添加し、1,4-ジシリルベンゼンを室温下で5時間重合させた。得られたポリマーをトルエンに溶解し、攪拌しているメタノール中に注いでポリマーを再沈殿させた。さらに、メタノールによるポリマーの再沈殿を2回繰り返した。ろ過によりポリマーを分離し、80~90°Cで減圧乾燥して[LPS-25]のポリシランを得た。このポリマーの重量平均分子量は約12000であった。

【0257】合成例10

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコに、アルゴンガス雰囲気下、ビニルメチルジクロロシラン70.54 g、白金触媒(東芝シリコン社製、X94A6270)1.24 gおよび無水キシレン40 mLを入れ、オイルバスで80~120°Cに加熱した。ジメチルクロロシラン56.78 gを溶解した無水キシレン10 mLを滴下漏斗に入れ、50分間かけて滴下した。3時間反応させた後、減圧蒸留して1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン75.72 gを得た。この化合物の沸点は、74~77°C (4000 Pa)であった。

【0258】滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン140 mLと無水アニソール10 mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3509 gおよび金属ナトリウム20.60 g (0.896 mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50 mLにジフェニルジクロロシラン63.38 g (0.250 mol)および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン14.18 g (0.0602 mol)を溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水トルエン20 mLにトリメチルクロロシラン10.88 g (0.10 mol)を溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500 mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100 mLを加えて溶解させた後、乳酸エチル500 mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100 mLを加えて溶解した後、乳酸エチル500 mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80°Cで真空乾燥して[LPS-40]のポリシランを得た。収量は2.30 gであった。

【0259】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 2.1 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.75 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン = 5.1:10

GPC (THF) Mw = 9800

#### 合成例11

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140 mLと無水アニソール10 mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3056 gおよび金属ナトリウム20.42 g (0.888 mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50 mLにジフェニルジクロロ

255

シラン63.41g (0.250mol) および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン5.89g (0.0250mol) を溶解した溶液を約15分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水トルエン20mLにトリメチルクロロシラン10.88g

(0.10mol) を溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物に乳酸エチル500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、乳酸エチル1000mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80℃で真空乾燥して[LPS-40]のポリシランを得た。収量は1.58gであった。

$[0.260]^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \delta$  -1.0 ~ 2.1 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.75 (br, 芳香族プロトン)

#### 合成例12

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140mLと無水アニソール10mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3085gおよび金属ナトリウム17.90g (0.781mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50mLにジメチルジクロロシラン32.28g (0.250mol) および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン14.18gを溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水トルエン20mLにトリメチルクロロシラン10.89g (0.10mol)を溶解した溶液を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、乳酸エチル500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、乳酸エチル500mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80℃で真空乾燥して[LPS-43]のポリシランを得た。収量は5.45gであった。

$[0.261]^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \delta$  -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)

256

IR (KBr) 2930, 2875, 2850, 1475, 1450, 1265, 1250, 1097, 780, 725, 685

GPC (THF)  $M_w = 4500$

#### 合成例13

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140mLと無水アニソール10mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.9927gおよび金属ナトリウム21.69g (0.943mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50mLにフェニルトリクロロシラン31.72g (0.250mol) および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン14.18gを溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水キシレン100mLとTHF100mLとの混合溶液に水酸化ナトリウム6.54g (含有量60~72wt%)を分散させた分散液を加え、2時間反応させた。さらに、無水トルエン20mLに溶解したトリメチルクロロシラン10.89g (0.10mol)を加え、30分間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にエタノール500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、エタノール500mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80℃で真空乾燥して[LPS-72]のポリシランを得た。収量は2.05gであった。

$[0.262]^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \delta$  -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 7.75 (br, 芳香族プロトン)

#### 合成例14

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140mLと無水アニソール10mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3509gおよび金属ナトリウム20.60g (0.896mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50mLにシクロヘキシルメチルジクロロシラン49.35g (0.250mol) および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン14.18g (0.0602mol)を溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水トルエン20mLに溶解したトリメチルクロロシラン10.88g (0.10mol)を加え、2時間

反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、乳酸エチル500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、乳酸エチル500mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80℃で真空乾燥して[LPS-46]のポリシランを得た。収量は4.30gであった。

【0263】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)

#### 合成例15

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水キシレン140mLと無水アニソール10mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.3509gおよび金属ナトリウム20.60g(0.896mol)を加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗から無水キシレン50mLにジフェニルジクロロシラン60.18g(0.250mol)および1-ジクロロメチルシリル-2-ジメチルクロロシリルエタン14.18g(0.0602mol)を溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。無水トルエン20mLに溶解したトリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を加え、2時間反応させた後、室温まで冷却した。トルエン500mLを加え、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、乳酸エチル500mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、イオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン100mLを加えて溶解した後、乳酸エチル500mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、80℃で真空乾燥して[LPS-40]のポリシランを得た。収量は8.30gであった。

【0264】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -1.0 ~ 1.9 (br, 脂肪族プロトン)、6.1 ~ 8.55 (br, 芳香族プロトン)、積分比 脂肪族プロトン: 芳香族プロトン = 5.1:7

#### 合成例16

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、ヘプタン100mLに1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチルトリシラ

ン31.47g(0.1mol)を溶解させた。加熱還流下で、t-ブチル水銀/ヘプタン溶液(約1mol/L)60mLを滴下漏斗から徐々に滴下した。さらに、3時間加熱還流した後、ヘプタンを蒸留しながら、乾燥トルエン200mLを加えて溶媒交換を行った。この反応混合物中にリチウム6.94g(1mol)を加え、100時間反応させて、1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2-リチオトリシランのトルエン溶液を調製した。この溶液をガラスフィルターでろ過して大過剰のリチウムを除去した。

【0265】滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、トルエン100mLにジフェニルメチルクロロシラン17.0g(0.1mol)を溶解させた。この溶液に、1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2-リチオトリシランのトルエン溶液を滴下漏斗から徐々に滴下した。3時間加熱還流した後、室温まで冷却した。この溶液にメタノールを加え、希塩酸で酸性にした後、水洗した。この反応溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去し、トルエン/メタノールから再結晶して、1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2-ジメチルフェニルシリルトリシラン15.7g(35%)を得た。

【0266】滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、塩化メチレン100mLに1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2-ジメチルフェニルシリルトリシラン13.5g(0.03mol)を溶解させた。この溶液を0℃以下に保ちながら、滴下漏斗から塩化メチレン30mLにトリフルオロメタンスルホン酸13.5g(0.09mol)を溶解した溶液を徐々に滴下した。さらに、1時間加熱還流した後、室温まで冷却した。この溶液から溶媒を完全に減圧留去した。残留物に乾燥トルエン100mLを加えて溶解させた後、滴下漏斗から1, 3-ジフェニル-1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチル-2-リチオトリシランのトルエン溶液を徐々に滴下した。3時間加熱還流した後、室温まで冷却した。この溶液にメタノールを加え、希塩酸で酸性にした後、水洗した。この反応溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去し、トルエン/メタノールから再結晶して、ポリシランデンドリマー15gを得た。

#### 【0267】合成例17

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン600mLと無水ジグライム40mLとの混合溶媒中に塩化銅(I)0.9913gおよび金属ナトリウム55.53gを加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からジフェニルジクロロシラン126.61g(0.500mol)およびフェニルメチルジクロロシラン95.60g(0.

500mol)を無水トルエン160mLに溶解した溶液を約20分間で滴下し、さらに3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を無水キシレン20mLに溶解した溶液を加え、2時間反応させた。トルエン500mLを加え、室温まで冷却し、窒素下で加圧ろ過して沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン400mLを加えて溶解させた後、エタノール200mLを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、トルエンに溶解した。この溶液をイオン交換水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン400mLを加えて溶解した後、エタノール1600mL中に滴下してポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ取した後、50℃で真空乾燥した。得られたポリマーの収量は37.8g(収率25.0%)であった。このポリシラン9.25gをトルエン50mLに再溶解し、PGMEA500mL中に滴下して再沈殿した。沈殿をろ取した後、同様の再沈をもう一度行った。沈殿したポリマーをろ取し、90℃で真空乾燥して[ArPS-1]のポリシラン1.54g(16.7%、total4.2%、重量平均分子量15000)を得た。

#### [0268]合成例18

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコ中で、アルゴンガス雰囲気下、無水トルエン600mLと無水アニソール40mLとの混合溶媒中に塩化銅(Ⅰ)0.9913gおよび金属ナトリウム55.53gを加え、溶媒還流温度まで加熱してナトリウム分散液を調製した。溶媒還流温度を維持したまま、滴下漏斗からジフェニルジクロロシラン202.56g(0.500mol)および1,4-ビス(メチルフェニルクロロシリル)ベンゼン77.49g(0.200mol)を無水トルエン160mLに溶解した溶液を約20分間で滴下し、3時間反応させた。トリメチルクロロシラン10.88g(0.10mol)を無水トルエン12mLに溶解した溶液を加え、2時間反応させた。トルエン500mLを加え、室温まで冷却した、窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン400mLを加えて溶解させた後、エタノール2000mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液をイオン交換水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去した後、減圧下で溶媒を留去した。残留したポリマーにトルエン400mLを加えて溶解した後、エタノール1600mL中に注いでポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、50℃で真空乾燥した。ポリマーの収量は45.8g(収率21.9%)であった。このポリマー10.05gをトルエン50mLに再溶解し、PGMEA500mL中に注いで再沈殿した。ろ過により沈殿を分離した後、90℃で真空

乾燥して[ArPS-23]のポリシラン3.83g(収率38.1%、total8.4%、重量平均分子量17000)を得た。

#### [0269]合成例19

還流管、攪拌機、滴下漏斗、超音波発生器を備えた4つ口フラスコに、アルゴンガス雰囲気下、1,1-ジクロロ-2,3,4,5-テトラフェニル-1-シラシクロペンタジエン22.8g(0.05mol)を溶解させたテトラヒドロフラン100mLとリチウム0.70g(0.1mol)を加えた。超音波照射下で5時間反応させた後、滴下漏斗から1,1,2,2,3,3,4,4-オクタメチル-1,4-ジクロロテトラシラン15.2g(0.05mol)のテトラヒドロフラン溶液50mLを徐々に滴下した。3時間加熱還流した後、室温に戻した。メタノールを加え、希塩酸で酸性にし、トルエンを加えた後、水洗した。この溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去し、トルエン/メタノールから再結晶し、1,1-スビロ-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタメチル-1,4-テトラシラニレン-2,3,4,5-テトラフェニル-1-シラシクロペンタジエン13.9g(45%)を得た。

[0270]還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた4つ口フラスコに、アルゴンガス雰囲気下、1,1-スビロ-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタメチル-1,4-テトラシラニレン-2,3,4,5-テトラフェニル-1-シラシクロペンタジエン6.2g(0.01mol)を溶解させたTHF100mLを入れ、約-40℃に冷却した。この溶液に1.6mol/Lのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液2mLを加え、1時間反応させた後、室温に戻した。この溶液にメタノールを加え、希塩酸で酸性とし、トルエンを加えた後、水洗した。反応溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去し、トルエン/エタノールから再沈殿して、重量平均分子量18000のシロール環を含む[SL-11]のポリシラン1.5g(収率24%)を得た。

#### [0271]合成例20

滴下漏斗、還流冷却管を付けた4つ口フラスコに、アルゴンガス雰囲気下、金属マグネシウム29.21g(1.202mol)および18-クラウン-6-エーテル15.9g(0.0602mol)を溶解させた無水テトラヒドロフラン200mLを入れた。室温下で滴下漏斗からテトラクロロシラン84.97g(0.50mol)を溶解させた無水テトラヒドロフラン50mLを約30分間かけて滴下した。滴下の途中で反応熱により溶媒の還流が起こったが冷却しなかった。さらに、溶媒還流温度で反応させた。この溶液に、n-ブチルブロマイド41.17g(0.300mol)を溶解させた無水テトラヒドロフラン100mLを加えて4時間反応させた。この溶液に、トルエン1000mLを加え、室温まで冷却した。窒素下で加圧ろ過して沈殿物を除去し



た後、ろ液を濃縮した。濃縮残留物にトルエン100mLを加えて溶解させた後、メタノール1000mLを加えてポリマーを沈殿させた。ろ過によりポリマーを分離した後、トルエンに溶解した。この溶液を、イオン交換水、塩化アンモニウム水溶液で1回ずつ洗浄した後、イオン交換水でさらに3回洗浄した。この溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除いた後、溶媒を減圧留去した。残留物にトルエン1000mLを加えて再溶解させた後、メタノール1000mLに注いで再沈殿させた。ろ過により沈殿物を分離し、90℃で真空乾燥してポリマー8.60gを黄褐色の固体として得た。このポリマー8.0gをトルエン40mLに再溶解させ、PGMEA1000mL中に注いで再沈殿させ、ろ過によりポリマーを分離した後、90℃で真空乾燥してポリマー1.02gを得た。このポリマーは、有機シリコンナノクラスター構造を有するポリシランである。

#### 【0272】実施例1

この実施例では、一般式〔LPS-1〕で表される繰返し単位を有するポリシランを用いて実験を行った。

【0273】シリコンウェーハ上に、レジスト、本発明のポリシランからなるエッチングマスク、カーボンからなる従来のエッチングマスク、およびSiO<sub>2</sub>膜をそれ\*

\*それぞれ単独で成膜し、所定の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した。

【0274】レジストとしては以下の3種のものを用いた。それぞれのレジストをシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、ベーキングして膜厚500nmのレジスト膜を形成した。

【0275】R1：ポリヒドロキシシチレンを主成分とするポジ型化学増幅レジスト（シップレー社、APEX-E）

R2：ネガ型化学増幅レジスト（シップレー社、XP89131）

R3：ノボラック樹脂を主成分とするポジ型レジスト（日本合成ゴム社、IX-770）

本発明のポリシランからなるエッチングマスクとしては、表1に示した12種のものを用いた。それぞれのポリシラン溶液をシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、160℃で60秒間ベーキングして膜厚500nmのポリシラン膜を形成した。なお、成膜したポリシラン膜の断面をSEM観察したが、膜中にクラックの発生は認められなかった。

#### 【0276】

#### 【表1】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
1-1	[LPS-1] Mw=9200 10g	—	アニソール 90g
1-2	[LPS-2] Mw=8000 10g	—	アニソール 90g
1-3	[LPS-3] Mw=5000 10g	—	アニソール 90g
1-4	[LPS-4] Mw=7500 10g	—	アニソール 90g
1-5	[LPS-5] Mw=5000 10g	—	アニソール 90g
1-6	[LPS-6] Mw=6000 10g	—	アニソール 90g
1-7	[LPS-7] Mw=4800 10g	—	アニソール 90g
1-8	[LPS-8] Mw=3000 10g	—	アニソール 90g
1-9	[LPS-9] Mw=4500 10g	—	アニソール 90g
1-10	[LPS-10] Mw=5000 10g [LPS-1] Mw=9200 5g	—	アニソール 85g
1-11	[LPS-1] Mw=9200 10g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
1-12	[LPS-1] Mw=9200 10g	クマリン色素 5g	アニソール 85g

比較のために用いたカーボンからなるエッチングマスク 50 は以下のようにして形成した。DCマグネトロンスパッ



タ装置に、基板としてシリコンウェーハ、ターゲットとしてグラファイト板を設置し、Ar雰囲気中でスパッタリングすることにより、シリコンウェーハ上に膜厚500nmのカーボン膜を形成した。スパッタ条件は、基板温度250℃、アルゴン流量40sccm、圧力4×10<sup>-3</sup>Torr、電力密度3.5W/cm<sup>2</sup>とした。

【0277】また、シリコンウェーハ上にCVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。

【0278】以上のようにしてシリコンウェーハ上に形成した各種の膜を、[E-1]～[E-5]の5つの条件でエッチングしてエッチングレートを測定した。

【0279】まず、[E-1]～[E-3]の条件でレジストおよびエッチングマスク（ポリシランまたはカーボン）のエッチングレートを比較した。これらは、レジストパターンをマスクとしてエッチングマスクをエッチングすることを想定した条件である。

【0280】[E-1]：マグネトロンRIE装置を用い、HBr流量50sccm、真空度8mTorr、励起電力200Wの条件でレジストおよびポリシラン膜をエッチングした。これらの結果を表2に示す。

【0281】[E-2]：マグネトロンRIE装置を用い、Cl<sub>2</sub>流量50sccm、真空度30mTorr、励起電力200Wの条件でレジストおよびポリシラン膜をエッチングした。これらの結果を表2に示す。

【0282】[E-3]：マグネトロンRIE装置を用い、CF<sub>4</sub>流量80sccm、O<sub>2</sub>流量8sccm、Ar流量20sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でレジストおよびカーボン膜をエッチングした。これらの結果を表2に示す。

【0283】表2の結果から以下のことがわかる。[E-1]および[E-2]の条件では、レジストに対するポリシラン膜のエッチング速度比は、3.5以上および3.7以上である。このことから、本発明のポリシランは、レジストパターンをマスクとして高い速度比でエッチングできることがわかる。一方、[E-3]の条件では、レジストに対するカーボン膜のエッチング速度比は、最高でも0.42である。このため、レジストパターンをマスクとしてカーボン膜をエッチング使用としても、レジストが途中でなくなると予想される。

【0284】

【表2】

	エッチングレート[nm/min]		
	E-1	E-2	E-3
R1	25	28	1680
R2	30	32	1850
R3	27	30	1420
I-1	364	345	-
I-2	160	180	-
I-3	400	385	-
I-4	150	165	-
I-5	182	175	-
I-6	120	118	-
I-7	385	365	-
I-8	135	143	-
I-9	150	156	-
I-10	190	178	-
I-11	105	130	-
I-12	120	128	-
カーボン	-	-	600

次に、[E-4]および[E-5]の条件でレジスト、エッチングマスク（ポリシラン）およびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングレートを比較した。これらは、レジストパターンおよびポリシラン膜パターンをマスクとしてSiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることを想定した条件である。

【0285】[E-4]：マグネトロンRIE装置を用い、CHF<sub>3</sub>流量50sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でレジスト、ポリシラン膜およびSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。これらの結果を表3に示す。

【0286】[E-5]：マグネトロンRIE装置を用い、CF<sub>4</sub>流量50sccm、H<sub>2</sub>流量20sccm、真空度12mTorr、励起電力200W、基板温度60℃の条件でレジスト、ポリシラン膜およびSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。これらの結果を表3に示す。

【0287】表3の結果から以下のことがわかる。[E-4]の条件では、レジストおよびポリシラン膜のいずれに対しても、SiO<sub>2</sub>膜のエッチング速度比は3.7以上の高い値を示している。[E-5]の条件では、レジストに対するSiO<sub>2</sub>膜のエッチング速度比は最高でも1.8であるが、ポリシランに対するSiO<sub>2</sub>膜のエッチング速度比は5.1以上である。これらの結果から、本発明のポリシランはSiO<sub>2</sub>のエッチングマスクとして良好に使用できることがわかる。

【0288】

【表3】

	エッチングレート[nm/min]	
	E-4	E-5
R1	42	205
R2	48	242
R3	58	185
1-1	35	42
1-2	42	48
1-3	52	59
1-4	40	44
1-5	42	48
1-6	38	44
1-7	62	65
1-8	32	35
1-9	48	51
1-10	46	49
1-11	52	55
1-12	48	55
SiO <sub>2</sub>	230	330

## 実施例2

シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このSiO<sub>2</sub>膜上に、実施例1-1のポリシラン溶液(LPS-1/アニソール)を塗布した後、160℃で120秒間ベーキングして、ポリシラン膜を形成した。

【0289】分光エリブソにより波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率を求めたところ、 $n=2.10$ 、 $k=0.30$ であった。また、波長248nmでのレジスト、SiO<sub>2</sub>膜およびシリコン基板の複素屈折率として以下の値を用いた。

	$n$	$k$
レジスト	1.73	0.02
SiO <sub>2</sub>	1.52	0.02
シリコン基板	1.50	3.42

ポリシラン膜上に膜厚200μmのポジ型化学増幅レジスト(東京応化工業社、TDUR-P007)を成膜することを想定して、上記の複素屈折率の値から、ポリシラン膜の膜厚に対するレジスト/ポリシラン界面での反射率を計算した。この結果を図6に示す。

【0291】図6からわかるように、500nmのSiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン膜およびレジストを成膜する場合、ポリシラン膜の膜厚をある程度以上に厚くすればレジスト/ポリシラン界面での反射率を大幅に減少でき、露光時にレジスト中での定在波の発生を防止できると予想される。

【0292】同様に、他のポリシランについて複素屈折率を求めた結果を表4に示す。これらのポリシランについても、ポリシラン膜の膜厚に対するレジスト/ポリシ

ラン界面での反射率の計算結果は図6と同様になる。

【0293】

【表4】

ポリシラン	M <sub>w</sub>	$n$	$k$
LPS-2	3400	2.10	0.40
LPS-4	2150	2.10	0.55
LPS-5	15000	2.0	0.20
LPS-23	4200	2.10	0.35

- 10 上記の結果に基づいて、以下のように、シリコンウェーハ上にSiO<sub>2</sub>膜、ポリシラン膜およびレジストを順次形成し、レジストを露光および現像してレジストパターンを形成した。

- 【0294】シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このSiO<sub>2</sub>膜上に、実施例1-1のポリシラン溶液を塗布した後、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上に、ポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚200nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザ(波長248nm)を光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。このとき、レジストパターンの膜厚は180nmになっていた。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。

- 【0295】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150~250nmの範囲で変化(SiO<sub>2</sub>膜厚は500nm一定)させてレジストパターン寸法を測定した結果を図7に示す。同様に、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>膜厚を450~550nmの範囲で変化(レジスト膜厚は200nm一定)させてレジストパターン寸法を測定した結果を図8に示す。これらの図から、レジスト膜およびSiO<sub>2</sub>膜の膜厚変動に伴うレジストパターンの寸法変動は小さいことがわかる。これは、レジスト/ポリシラン界面での反射光、およびSiO<sub>2</sub>膜からレジスト膜へ反射される反射光が抑えられているためであると考えられる。また、最適露光量でのフォーカスマージンを調べたところ1.0μmであり、十分なプロセスマージンを得ることができる。

- 【0296】次いで、シリコンウェーハ上にSiO<sub>2</sub>膜、ポリシラン膜およびレジストを順次形成し、レジストを露光および現像してレジストパターンを形成した後、ポリシラン膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行った。

- 【0297】上記と同一の条件で、レジストを0.18

$\mu\text{m}$ 幅のライン・アンド・スペースパターンに加工した後、マグネトロンRIE装置を用い、 $\text{Cl}_2$ 流量 $20\text{ sccm}$ 、真空度 $30\text{ mTorr}$ 、励起電力 $300\text{ W}$ の条件でレジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をエッチングした。この際、レジストパターンが途中でなくなることはなかった。形成されたポリシラン膜の側壁の形状は垂直でテーパーがなく、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。エッチング後に残存しているレジストの膜厚は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0298】ここで、単独のレジスト膜およびポリシラン膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレートを測定した結果、レジスト膜が $25\text{ nm/min}$ 、ポリシラン膜が $165\text{ nm/min}$ であり、ポリシラン/レジストのエッチング速度比は6.6であった。

【0299】また、マグネトロンRIE装置を用い、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 流量 $30\text{ sccm}$ 、 $\text{Ar}$ 流量 $160\text{ sccm}$ 、真空度 $3\text{ mTorr}$ 、励起電力 $350\text{ W}$ の条件で、レジストパターンおよびポリシランパターンをマスクとして $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングした。この際、ポリシランパターンが途中でなくなることはなかった。形成された $\text{SiO}_2$ 膜の側壁の形状は垂直でテーパーがなく、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。

【0300】ここで、単独のレジスト膜、ポリシラン膜および $\text{SiO}_2$ 膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレートを測定した結果、レジスト膜が $45\text{ nm/min}$ 、ポリシラン膜が $34\text{ nm/min}$ 、 $\text{SiO}_2$ 膜が $230\text{ nm/min}$ であった。 $\text{SiO}_2$ /ポリシランのエッチング速度比は6.8、 $\text{SiO}_2$ /レジストのエッチング速度比は5.1であり、レジストおよびポリシランが $\text{SiO}_2$ 膜のエッチングマスクとして良好に機能することがわかる。

【0301】さらに、 $\text{SiO}_2$ 膜の加工後、ダウンフローエッチング装置を用い、 $\text{O}_2$ 流量 $20\text{ sccm}$ 、真空度 $8\text{ mTorr}$ 、励起電力 $200\text{ W}$ のエッチング条件で、レジストをエッチングしたところ、レジストを完全

に剥離することができた。レジスト剥離後のポリシラン膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si-O-Si}$ 結合による吸収が観測された。これは、酸素プラズマにさらされたことにより、ポリシランがガラス化したことを意味している。

【0302】最後に、希フッ酸水溶液（フッ酸：純水〔重量比〕 $=1:500$ ）に90秒浸漬したところ、 $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングすることなく、ガラス化したポリシラン膜を選択的に剥離することができた。また、別の方法として、 $\text{CF}_4$ 流量 $30\text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2$ 流量 $40\text{ sccm}$ 、真空度 $35\text{ mTorr}$ 、励起電力 $800\text{ W}$ のエッチング条件でも、 $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングすることなく、ガラス化したポリシラン膜を選択的に剥離することができた。

### 【0303】実施例3

この実施例では、一般式〔LPS-III〕で表される繰り返し単位を有するポリシランを用いて実験を行った。

【0304】シリコンウェーハ上に、レジスト、エッチングマスク、および絶縁膜を単独で成膜した。エッチングマスクについては光学特性を測定した。それぞれの単独膜について、所定条件下でエッチングしてエッチングレートを測定した。

【0305】レジストとしては、実施例1と同様に、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ を用いた。それぞれのレジストをシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、ベーキングして膜厚 $500\text{ nm}$ のレジスト膜を形成した。

【0306】エッチングマスクのうち本発明に含まれるポリシラン膜は、表5に示した7種のポリシラン溶液を用いて形成した。それぞれのポリシラン溶液をシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、 $160^\circ\text{C}$ で60秒間ベーキングして膜厚 $500\text{ nm}$ のポリシラン膜を形成した。

【0307】

【表5】

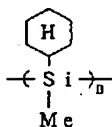
試料	ポリシラン	添加剤	溶剤
3-1	[LPS-25] Mw=12000 10g	-	アニソール 90g
3-2	[LPS-26] Mw=9500 10g	-	キシレン 90g
3-3	[LPS-27] Mw=8500 10g	-	キシレン 90g
3-4	[LPS-30] Mw=7000 10g	-	キシレン 90g
3-5	[LPS-35] Mw=9000 5g [LPS-25] Mw=12000 10g	-	キシレン 85g
3-6	[LPS-37] Mw=8000 10g	ポリスルホン 10g	85g
3-7	[LPS-25] Mw=12000 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

比較対象となるエッチングマスクとして、公知のポリシランを用いたポリシラン膜、ならびにカーボン膜、ノボラック膜、ポリスルホン膜、ポリイミド膜、およびポリシリコン膜を形成した。

【0308】公知のポリシランを用いたポリシラン膜は以下のようにして形成した。PS-C1膜は下記化学式【PS-C1】で示される平均分子量18000のポリ（シクロヘキシルメチルシラン）をキシレンに溶解した溶液をシリコンウェーハ上に塗布し、160℃で2分間ベーキングすることにより形成した。PS-C2膜は下

【0309】

【化157】

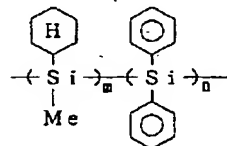


【PS-C1】

カーボン膜は実施例1と同様にして形成した。

【0310】ノボラック膜は、分子量6000のノボラック樹脂を乳酸エチルに溶解した溶液を、シリコンウェーハ上にスピンコーティングし、320℃で180秒間ベーキングすることにより形成した。

【0311】ポリスルホン膜は、分子量5000のポリスルホン樹脂をシクロヘキサノンに溶解した溶液をシリ



【PS-C2】

コンウェーハ上にスピンコーティングし、220℃で90秒間ベーキングすることにより形成した。

【0312】ポリイミド膜は、分子量5000のポリイミド樹脂をシクロヘキサノンに溶解した溶液をシリコンウェーハ上にスピンコーティングし、220℃で90秒間ベーキングすることにより形成した。

【0313】ポリシリコン膜はCVD法によりシリコンウェーハ上に500nmの厚さに堆積した。

【0314】絶縁膜としては、SiO<sub>2</sub>膜およびSiN膜を用いた。これらの絶縁膜はそれぞれCVD法によりシリコンウェーハ上に500nmの厚さに堆積した。

【0315】各種のエッチングマスクの光学特性として、複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの測定は、波長248nmおよび193nmのレーザー光を用いて行った。これらの結果を表6に示す。

【0316】表6から以下のことがわかる。本発明に係るポリシランを含む実施例3-1～3-7のポリシラン膜および公知のポリシランを用いたポリシラン膜は、表面反射率が5%以下である。ただし、PS-C1膜およびPS-C2膜はkの値が低く、反射防止機能の点では不利である。また、従来のカーボン膜、ノボラック膜、ポリスルホン膜およびポリイミド膜の表面反射率は7%以下である。しかし、ポリシリコン膜の表面反射率は45%以上と高い。このため、ポリシリコン膜上にレジスト膜を形成して露光すると、レジスト膜中に強い定在波が発生し、現像されたレジストパターンの側壁が波打ち形状になるという問題が生じる。

【0317】

【表6】

試料	248nmでの 複素屈折率		248nmでの 反射率 [%]	193nmでの 複素屈折率		193nmでの 反射率 [%]
	n	k		n	k	
3-1	2.01	0.45	2	2.03	0.70	3
3-2	2.03	0.50	3	2.04	0.75	4
3-3	1.98	0.48	2	2.00	0.73	3
3-4	2.00	0.47	2	2.01	0.71	3
3-5	2.00	0.46	2	2.01	0.71	3
3-6	1.95	0.51	2	1.97	0.68	3
3-7	1.98	0.50	2	2.00	0.75	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.59	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

次に、シリコンウェーハ上に形成した各種の膜を、エッチングしてエッチングレートを測定した。

【0318】レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜またはポリシリコン膜をエッチングすることを想定して、上述した【E-1】のエッチング条件でレジスト、ポリシラン膜およびポリシリコン膜のエッチングレートを測定した。また、レジストパターンをマスクとしてカーボン膜、ノボラック膜、ポリスルホン膜またはポリイミド膜をエッチングすることを想定して、上述した【E-3】のエッチング条件でレジスト、カーボン膜、ノボラック膜、ポリスルホン膜およびポリイミド膜のエッチングレートを測定した。これらの結果を表7に示す。

【0319】表7の結果から以下のことがわかる。【E-1】の条件では、レジストに対する実施例3-1～3-7のポリシラン膜のエッチング速度比は、少なくとも3.5以上である。このことから、実施例3-1～3-7のポリシラン膜はレジストパターンをマスクとして高速度比でエッチングできることがわかる。一方、レジストに対するPS-C1膜およびPS-C2膜のエッチング速度比は2程度と低い。また、PS-C1膜およびPS-C2膜は、エッチングによる膜質の劣化が認められた。なお、ポリシリコン膜は表面反射率が高いため、エッチングマスクとしては不適である。一方、【E-3】の条件では、レジストに対するカーボン膜、ノボラック膜、ポリスルホン膜およびポリイミド膜のエッチング速度比は、それぞれ最大で0.37、0.91、1.39、1.33と低い値である。このため、レジストパターンをマスクとしてこれらの膜を良好にエッチングすることはできないと予想される。

【0320】

【表7】

	条件【E-1】での エッチングレート (nm/min)	条件【E-3】での エッチングレート (nm/min)
R1	25	3252
R2	30	3058
R3	27	2853
3-1	182	-
3-2	115	-
3-3	195	-
3-4	215	-
3-5	152	-
3-6	110	-
3-7	120	-
PS-C1	50	-
PS-C2	62	-
カーボン	-	1053
ノボラック	-	2605
ポリスルホン	-	3952
ポリイミド	-	3800
ポリシリコン	400	-

次に、レジストパターンおよびエッチングマスクのパターンをマスクとして絶縁膜をエッチングすることを想定して、以下の【E-6】というエッチング条件でそれぞれの膜をエッチングした。

【0321】【E-6】：マグネトロンRIE装置を用い、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でそれぞれの膜をエッチングした。これらの結果を表8に示す。

【0322】表8の結果から以下のことがわかる。ポリシラン膜に対する、SiO<sub>2</sub>膜のエッチング速度比は13以上、SiN膜のエッチング速度比は12以上であ

る。これらの結果から、ポリシラン膜は絶縁膜のエッチングマスクとして良好に使用できることがわかる。カーボン膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜および $\text{SiN}$ 膜のエッチング速度比も比較的良好である。しかし、上述したようにカーボン膜はレジストに対するエッチング速度比が低いため好ましくない。同様に、ポリシリコン膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜および $\text{SiN}$ 膜のエッチング速度比も比較的良好であるが、上述したようにポリシリコン膜は光学特性の点で好ましくない。一方、ノボラック膜、ポリスルホン膜およびポリイミド膜に対する $\text{SiO}_2$ 膜および $\text{SiN}$ 膜のエッチング速度比は低く、しかも上述したようにノボラック膜、ポリスルホン膜およびポリイミド膜はレジストに対するエッチング速度比も低いため、好ましくない。

【0323】

〔表8〕

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
3-1	16
3-2	15
3-3	10
3-4	14
3-5	15
3-6	18
3-7	17
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボラック	85
ポリスルホン	152
ポリイミド	123
ポリシリコン	15
$\text{SiO}_2$	240
$\text{SiN}$	225

表6～表8の結果を総合的に判断して、実施例3-1～3-7のポリシラン膜はエッチングマスク材料として優

れていることがわかる。

【0324】実施例4

CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmの $\text{SiO}_2$ 膜を成膜した。 $\text{SiO}_2$ 膜上に、平均分子量12000のポリシラン[LPS-25]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。分光エリブソを用い波長248nmで測定したポリシラン膜の複素屈折率は $n=2.01$ 、 $k=0.45$ であった。つづいて、ポリシラン膜上にポジ型

化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。

【0325】レジスト/ポリシラン界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。この場合にも、 $\text{SiO}_2$ 膜上にポリシラン膜を形成したことによって、レジスト膜へ戻る光が減少することがわかる。

【0326】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0327】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150～250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図9の結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、 $\text{SiO}_2$ 膜の膜厚を450～550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図8と同様な結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0328】以上のように形成したレジストパターンをマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、 $\text{Cl}_2$ 流量20sccm、励起電力300W、真空度30mTorrの条件でポリシラン膜をエッチングした。この途中でレジストパターンがなくなることはなかった。

【0329】ポリシラン膜の加工形状を観察したところ、垂直に異方性よくエッチングされており、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。エッチング終了後、残ったレジストパターンの膜厚は100nmであった。

【0330】上記のエッチング条件で、単独のレジスト膜およびポリシラン膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が25nm/min、ポリシラン膜が165nm/minであった。

【0331】さらに、マグネトロンRIE装置により、レジストパターンおよびポリシラン膜パターンをマスクとして用いて、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 流量30sccm、Ar流量160sccm、 $\text{O}_2$ 流量3sccm、励起電力350W、真空度3mTorrの条件で、 $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングした。この途中でポリシラン膜がなくなることはなかった。

【0332】得られた $\text{SiO}_2$ 膜パターンの形状を観察したところ、垂直で異方性が良好であった。エッチング

前のポリシラン膜の底部寸法Xとエッチング後のSiO<sub>2</sub>膜のパターン寸法Yとの差は5nm以下であり、寸法変換差は非常に小さかった。

【0333】上記のエッチング条件で、単独のレジスト膜、ポリシラン膜およびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が72nm/min、ポリシラン膜が9nm/min、SiO<sub>2</sub>膜が230nm/minであった。このように、SiO<sub>2</sub>膜をエッチングする際に、ポリシラン膜はレジストよりドライエッチング耐性が高いことがわかる。このため、エッチング前のレジストパターン寸法とずれることなく、かつ垂直に異方性よく、SiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることができたものと考えられる。

【0334】SiO<sub>2</sub>膜を加工した後、ダウフローエッチング装置により、O<sub>2</sub>流量20sccm、励起電力200W、真空度8mTorrのエッチング条件で、レジストを完全に剥離することができた。レジストを剥離した後にポリシラン膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1000~1200cm<sup>-1</sup>にSi-O-Si結合による吸収が見られた。このことは、酸素プラズマによってポリシランがガラス化したことを意味している。

【0335】次に、フッ酸と純水を重量比で1対500\*

\*の割合で混合した希フッ酸水溶液に90秒間浸透したところ、ガラス化したポリシラン膜を酸化シリコン膜に対して選択的に剥離することができた。また、CF<sub>4</sub>流量30sccm、O<sub>2</sub>流量40sccm、励起電力800W、真空度35mTorrの条件でエッチングした場合にも、ガラス化したポリシラン膜を酸化シリコン膜に対して選択的に剥離することができた。

#### 【0336】実施例5

この実施例では、一般式[LPS-V]で表される繰返し単位を有するポリシランを用いて実験を行った。

【0337】表9に示した12種のポリシラン溶液を用い、シリコンウェーハ上に膜厚500nmのポリシラン膜を形成して複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの結果を表10に示す。次に、ポリシラン膜を上述した[E-1]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表11に示す。また、ポリシラン膜を上述した[E-6]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表12に示す。これらの結果から、実施例5-1~5-12のポリシラン膜はエッチングマスク材料として優れていることがわかる。

#### 【0338】

【表9】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
5-1	[LPS-40] Mw=12000 10g	—	アニソール 90g
5-2	[LPS-41] Mw=7000 10g	—	アニソール 90g
5-3	[LPS-43] Mw=5000 10g	—	アニソール 90g
5-4	[LPS-44] Mw=6200 10g	—	アニソール 90g
5-5	[LPS-46] Mw=15000 10g	—	キシレン 90g
5-6	[LPS-47] Mw=5000 10g	—	キシレン 90g
5-7	[LPS-48] Mw=8000 10g	—	キシレン 90g
5-8	[LPS-50] Mw=2000 10g	—	キシレン 90g
5-9	[LPS-52] Mw=4500 10g	—	キシレン 90g
5-10	[LPS-53] Mw=5000 5g [LPS-40] Mw=12000 10g	—	キシレン 85g
5-11	[LPS-60] Mw=9000 5g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
5-12	[LPS-71] Mw=8000 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

【0339】

【表10】

試料	248nmでの複素屈折率		248nmでの反射率 [%]	193nmでの複素屈折率		193nmでの反射率 [%]
	n	k		n	k	
5-1	2.01	0.30	2	1.92	0.26	3
5-2	1.98	0.32	3	1.92	0.35	4
5-3	1.92	0.35	2	1.88	0.37	3
5-4	2.15	0.52	2	2.08	0.53	3
5-5	2.08	0.52	5	2.02	0.53	5
5-6	1.82	0.48	4	1.80	0.51	5
5-7	2.05	0.69	5	2.03	0.71	5
5-8	1.92	0.42	3	1.90	0.45	4
5-9	1.82	0.35	4	1.80	0.38	5
5-10	1.92	0.28	2	1.80	0.31	3
5-11	2.08	0.38	2	2.06	0.41	3
5-12	2.15	0.28	2	2.13	0.31	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.69	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

【0340】

【表11】

	条件[E-1]での エッチングレート (nm/min)
R1	25
R2	30
R3	27
5-1	364
5-2	160
5-3	400
5-4	150
5-5	182
5-6	120
5-7	385
5-8	135
5-9	150
5-10	190
5-11	105
5-12	120
PS-C1	50
PS-C2	62
ポリシリコン	400

30

40

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
5-1	10
5-2	12
5-3	15
5-4	11
5-5	10
5-6	15
5-7	16
5-8	10
5-9	14
5-10	14
5-11	15
5-12	13
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボラック	85
ポリスルホン	152
ポリイミド	123
ポリシリコン	15
SiO <sub>2</sub>	240
SiN	225

【0341】

【表12】



CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に、平均分子量12000のポリシラン[LPS-40]10gをアニソール90gに溶解して調製した溶液を塗布し、100℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。分光エリプソを用い波長248nmで測定したポリシラン膜の複素屈折率は $n=2.01$ 、 $k=0.30$ であった。つづいて、ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。レジスト/ポリシラン界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。

【0342】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0343】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150~250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図7と同様な結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>

膜の膜厚を450~550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図10の結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0344】その後、実施例4と同様に、ポリシラン膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行ったところ、良好なパターンを得ることができた。

【0345】実施例7

この実施例では、一般式[PSD-I]または[PSD-II]で表されるポリシランデンドリマーを用いて実験を行った。

【0346】表13に示した12種のポリシランデンドリマー溶液を用い、シリコンウェハ上に膜厚500nmのポリシランデンドリマー膜を形成して複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの結果を表14に示す。次に、ポリシランデンドリマー膜を上述した[E-1]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表15に示す。また、ポリシランデンドリマー膜を上述した[E-6]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表16に示す。これらの結果から、実施例7-1~7-12のポリシランデンドリマー膜はエッチングマスク材料として優れていることがわかる。

【0347】

【表13】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
7-1	[PSD-2] Mw=1158 10g	—	オクタン 90g
7-2	[PSD-3] Mw=1014 10g	—	キシレン 90g
7-3	[PSD-4] Mw=1614 10g	—	キシレン 90g
7-4	[PSD-5] Mw=6200 10g	—	キシレン 90g
7-5	[PSD-7] Mw=2227 10g	—	キシレン 90g
7-6	[PSD-13] Mw=1828 10g	—	キシレン 90g
7-7	[PSD-14] Mw=2512 10g	—	キシレン 90g
7-8	[PSD-17] Mw=3376 10g	—	キシレン 90g
7-9	[PSD-18] Mw=3376 10g	—	キシレン 90g
7-10	[PSD-19] Mw=2902 5g [PSD-2] Mw=1158 10g	—	キシレン 85g
7-11	[PSD-20] Mw=4012 5g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
7-12	[PSD-20] Mw=4012 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

【0348】

\* \* 【表14】

試料	248nmでの 複素屈折率		248nmでの 反射率 [%]	193nmでの 複素屈折率		193nmでの 反射率 [%]
	n	k		n	k	
7-1	1.92	0.25	2	1.94	0.58	3
7-2	1.95	0.28	3	1.96	0.60	4
7-3	1.98	0.28	2	2.00	0.62	3
7-4	1.96	0.26	2	1.98	0.58	3
7-5	2.01	0.30	5	2.05	0.65	5
7-6	1.90	0.21	4	1.93	0.54	5
7-7	1.95	0.28	5	1.96	0.57	5
7-8	1.92	0.31	3	1.94	0.63	4
7-9	1.94	0.30	4	1.95	0.61	5
7-10	1.94	0.29	2	1.91	0.60	3
7-11	1.90	0.31	2	1.92	0.62	3
7-12	1.92	0.32	2	1.94	0.64	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.59	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

【0349】

50 【表15】

283

	条件[E-1]での エッチングレート (nm/min)
R1	25
R2	30
R3	27
7-1	215
7-2	140
7-3	135
7-4	232
7-5	245
7-6	280
7-7	255
7-8	134
7-9	120
7-10	160
7-11	125
7-12	140
PS-C1	50
PS-C2	62
ホリシロン	400

【0350】

【表16】

284

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
7-1	15
7-2	12
7-3	13
7-4	15
7-5	16
7-6	11
7-7	14
7-8	11
7-9	15
7-10	13
7-11	15
7-12	13
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボラック	85
ホリスルホン	152
ホリイミト	123
ホリシロン	15
SiO <sub>2</sub>	240
SiN	225

## 実施例8

CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に、分子量2512のポリシラン dendrimer [PSD-14] 10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン dendrimer 膜を形成した。分光エリブソを用い波長248nmで測定したポリシラン dendrimer 膜の複素屈折率は $n = 1.95$ 、 $k = 0.28$ であった。つづいて、ポリシラン dendrimer 膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。レジスト/ポリシラン dendrimer 界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。

【0351】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの

側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0352】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150～250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図9と同様な結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>膜の膜厚を450～550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図8の結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0353】その後、実施例4と同様に、ポリシランデンドリマー膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行ったところ、良好なパターンを得ることができた。

【0354】実施例9

\*この実施例では、一般式[ArPS-I]で表される繰返し単位を有する共重合ポリシランを用いて実験を行った。

【0355】表17に示した12種のポリシラン溶液を用い、シリコンウェーハ上に膜厚500nmのポリシラン膜を形成して複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの結果を表18に示す。次に、ポリシラン膜を上述した[E-1]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表19に示す。また、ポリシラン膜を上述した[E-6]の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表20に示す。これらの結果から、実施例9-1～9-12のポリシラン膜はエッチングマスク材料として優れていることがわかる。

【0356】

\* 【表17】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
9-1	[ArPS-1] Mw=15000 10g	—	アニソール 90g
9-2	[ArPS-3] Mw=20000 10g	—	キシレン 90g
9-3	[ArPS-4] Mw=14000 10g	—	キシレン 90g
9-4	[ArPS-7] Mw=18000 10g	—	キシレン 90g
9-5	[ArPS-9] Mw=12000 10g	—	キシレン 90g
9-6	[ArPS-10] Mw=13000 10g	—	キシレン 90g
9-7	[ArPS-11] Mw=17000 10g	—	キシレン 90g
9-8	[ArPS-12] Mw=11000 10g	—	キシレン 90g
9-9	[ArPS-14] Mw=12000 10g	—	キシレン 90g
9-10	[ArPS-16] Mw=18000 5g [ArPS-1] Mw=15000 10g	—	キシレン 85g
9-11	[ArPS-19] Mw=8000 5g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
9-12	[ArPS-19] Mw=12000 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

【0357】

【表18】

試料	248nmでの 複素屈折率		248nmでの 反射率 [%]	193nmでの 複素屈折率		193nmでの 反射率 [%]
	n	k		n	k	
9-1	1.82	0.25	2	1.84	0.55	3
9-2	1.78	0.23	3	1.75	0.54	4
9-3	1.75	0.23	2	1.77	0.53	3
9-4	1.68	0.35	2	1.70	0.60	3
9-5	1.73	0.26	5	1.74	0.57	5
9-6	1.65	0.24	4	1.66	0.52	5
9-7	1.78	0.24	5	1.79	0.59	5
9-8	1.74	0.23	3	1.75	0.54	4
9-9	1.68	0.26	4	1.70	0.59	5
9-10	1.70	0.23	2	1.71	0.50	3
9-11	1.73	0.29	2	1.74	0.60	3
9-12	1.72	0.30	2	1.74	0.58	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.59	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

[0358]

[表19]

	条件[E-1]での エッチングレート (nm/min)
R1	25
R2	30
R3	27
9-1	343
9-2	180
9-3	267
9-4	160
9-5	248
9-6	300
9-7	145
9-8	215
9-9	120
9-10	112
9-11	120
9-12	132
PS-C1	50
PS-C2	62
ポリシリコン	400

30

40

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
9-1	11
9-2	15
9-3	14
9-4	11
9-5	18
9-6	16
9-7	11
9-8	14
9-9	13
9-10	10
9-11	14
9-12	12
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボラック	85
ポリスルホン	152
ポリイミド	123
ポリシリコン	15
SiO <sub>2</sub>	240
SiN	225

[0359]

[表20]

CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に、平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。分光エリブソを用い波長248nmで測定したポリシラン膜の複素屈折率は $n = 1.82$ 、 $k = 0.25$ であった。つづいて、ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。レジスト/ポリシラン界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。

【0360】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0361】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150～250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図9と同様な結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>

膜の膜厚を450～550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図8の結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0362】その後、実施例4と同様に、ポリシラン膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行ったところ、良好なパターンを得ることができた。

【0363】実施例11

この実施例では、一般式[ArPS-II]で表される繰り返し単位を有する共重合ポリシランを用いて実験を行った。

【0364】表21に示した12種のポリシラン溶液を用い、シリコンウェーハ上に膜厚500nmのポリシラン膜を形成して複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの結果を表22に示す。次に、ポリシラン膜を上述した[E-1]の条件でエッチングしてエッチンググレートを測定した結果を表23に示す。また、ポリシラン膜を上述した[E-6]の条件でエッチングしてエッチンググレートを測定した結果を表24に示す。これらの結果から、実施例11-1～11-12のポリシラン膜はエッチングマスク材料として優れていることがわかる。

【0365】

【表21】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
11-1	[ArPS-23] Mw=17000 10g	—	アニソール 90g
11-2	[ArPS-24] Mw=20000 10g	—	キシレン 90g
11-3	[ArPS-25] Mw=14000 10g	—	キシレン 90g
11-4	[ArPS-27] Mw=18000 10g	—	キシレン 90g
11-5	[ArPS-31] Mw=12000 10g	—	キシレン 90g
11-6	[ArPS-32] Mw=13000 10g	—	キシレン 90g
11-7	[ArPS-33] Mw=17000 10g	—	キシレン 90g
11-8	[ArPS-34] Mw=11000 10g	—	キシレン 90g
11-9	[ArPS-36] Mw=12000 10g	—	キシレン 90g
11-10	[ArPS-43] Mw=18000 5g [ArPS-23] Mw=15000 10g	—	キシレン 85g
11-11	[ArPS-44] Mw=9000 5g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
11-12	[ArPS-44] Mw=9000 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

[0366]

\* \* [表22]

試料	248nmでの 複素屈折率		248nmでの 反射率 [%]	193nmでの 複素屈折率		193nmでの 反射率 [%]
	n	k		n	k	
11-1	2.00	0.30	2	2.05	0.60	3
11-2	1.85	0.23	3	1.85	0.54	4
11-3	1.95	0.25	2	2.00	0.58	3
11-4	2.10	0.35	2	2.11	0.63	3
11-5	2.05	0.32	5	2.08	0.68	5
11-6	1.98	0.26	4	2.00	0.54	5
11-7	1.95	0.29	5	1.98	0.60	5
11-8	1.85	0.23	3	1.86	0.54	4
11-9	1.90	0.26	4	1.91	0.59	5
11-10	2.00	0.30	2	2.01	0.65	3
11-11	2.05	0.35	2	2.10	0.70	3
11-12	3.01	0.37	2	2.03	0.72	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.59	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

【0367】  
【表23】

	条件[E-1]での エッチングレート (nm/min)
R1	25
R2	30
R3	27
11-1	265
11-2	190
11-3	212
11-4	280
11-6	198
11-6	150
11-7	165
11-8	120
11-9	115
11-10	145
11-11	110
11-12	105
PS-C1	50
PS-C2	62
ホ <sup>*</sup> リシリコン	400

【0368】  
【表24】

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
11-1	10
11-2	16
11-3	12
11-4	13
11-5	10
11-6	11
11-7	14
11-8	18
11-9	12
11-10	15
11-11	13
11-12	12
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボ <sup>*</sup> ラック	85
ホ <sup>*</sup> リスルホン	152
ホ <sup>*</sup> リイミト	123
ホ <sup>*</sup> リシリコン	15
SiO <sub>2</sub>	240
SiN	225

#### 実施例 12

CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に、平均分子量17000のポリシラン[ArPS-23]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。分光エリブソを用い波長248nmで測定したポリシラン膜の複素屈折率は $n = 1.82$ 、 $k = 0.25$ であった。つづいて、ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。レジスト/ポリシラン界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。

【0369】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。



【0370】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150～250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図9と同様な結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>膜の膜厚を450～550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図8の結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0371】その後、実施例4と同様に、ポリシラン膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行ったところ、良好なパターンを得ることができた。

#### 【0372】実施例13

この実施例では、主鎖にシラシクロペンタジエン（シロール環）を有する有機ケイ素ポリマーを用いて実験を行\*

った。

【0373】表25に示した12種の有機ケイ素ポリマー溶液を用い、シリコンウェーハ上に膜厚500nmの有機ケイ素ポリマー膜を形成して複素屈折率および表面反射率を測定した。これらの結果を表26に示す。次に、有機ケイ素ポリマー膜を上述した【E-1】の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表27に示す。また、有機ケイ素ポリマー膜を上述した【E-6】の条件でエッチングしてエッチングレートを測定した結果を表28に示す。これらの結果から、実施例13-1～13-12の有機ケイ素ポリマー膜はエッチングマスク材料として優れていることがわかる。

#### 【0374】

【表25】

試料	ポリシラン	添加剤	溶媒
13-1	[SL-I1] Mw=18000 10g	—	アニソール 90g
13-2	[SL-I2] Mw=15000 10g	—	キシレン 90g
13-3	[SL-I4] Mw=17000 10g	—	キシレン 90g
13-4	[SL-I7] Mw=18000 10g	—	キシレン 90g
13-5	[SL-II4] Mw=8000 10g	—	キシレン 90g
13-6	[SL-IV3] Mw=20000 10g	—	キシレン 90g
13-7	[SL-VI1] Mw=17000 10g	—	キシレン 90g
13-8	[SL-VII1] Mw=11000 10g	—	キシレン 90g
13-9	[SL-VII2] Mw=12000 10g	—	キシレン 90g
13-10	[SL-I1] Mw=18000 5g [SL-VII1] Mw=15000 10g	—	キシレン 85g
13-11	[SL-VII3] Mw=8000 5g	ポリスルホン 10g	キシレン 85g
13-12	[SL-VII8] Mw=12000 10g	クマリン色素 5g	キシレン 85g

【0375】

【表26】

試料	248nmでの複素屈折率		248nmでの反射率 [%]	193nmでの複素屈折率		193nmでの反射率 [%]
	n	k		n	k	
13-1	1.92	0.28	3	1.93	0.58	4
13-2	1.95	0.27	4	1.96	0.60	5
13-3	1.98	0.29	2	1.99	0.59	2
13-4	1.95	0.24	3	1.96	0.55	3
13-5	1.92	0.30	4	1.93	0.65	5
13-6	1.89	0.21	5	1.90	0.51	4
13-7	1.91	0.24	4	1.92	0.55	5
13-8	1.94	0.25	2	1.95	0.56	3
13-9	1.92	0.32	3	1.93	0.65	3
13-10	1.92	0.28	2	1.92	0.65	3
13-11	1.89	0.32	2	1.91	0.65	3
13-12	1.95	0.35	2	1.96	0.70	3
PS-C1	1.62	0.13	2	1.59	0.24	3
PS-C2	1.65	0.19	3	1.62	0.35	4
カーボン	1.49	0.69	6	1.72	0.78	7
ノボラック	1.60	3.61	5	1.42	0.59	6
ポリスルホン	1.78	0.24	6	1.35	0.62	7
ポリイミド	1.64	0.48	6	1.45	0.79	7
ポリシリコン	1.60	3.61	45	1.32	4.02	47

【0376】

【表27】

	条件[E-1]での エッチングレート (nm/min)
R1	25
R2	30
R3	27
13-1	180
13-2	195
13-3	115
13-4	150
13-5	145
13-6	180
13-7	141
13-8	155
13-9	135
13-10	120
13-11	145
13-12	180
PS-C1	50
PS-C2	62
ポリシリコン	400

30

40

	条件[E-6]での エッチングレート (nm/min)
R1	102
R2	108
R3	188
13-1	18
13-2	14
13-3	10
13-4	12
13-5	16
13-6	13
13-7	17
13-8	11
13-9	10
13-10	12
13-11	18
13-12	14
PS-C1	16
PS-C2	15
カーボン	25
ノボラック	85
ポリスルホン	152
ポリイミド	123
ポリシリコン	15
SiO <sub>2</sub>	240
SiN	225

【0377】

【表28】

CVD法によりシリコン基板上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に、平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー〔SL-11〕10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmの有機ケイ素ポリマー膜を形成した。分光エリブソを用い波長248nmで測定した有機ケイ素ポリマー膜の複素屈折率は $n=1.92$ 、 $k=0.28$ であった。つづいて、有機ケイ素ポリマー膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングした。このときのレジスト膜の膜厚は200nmであった。レジスト/有機ケイ素ポリマー膜界面での反射率を計算した結果、図6に示した実施例2と同様な曲線が得られた。

【0378】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、98℃で120秒間のベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースパターンを形成した。このときのレジストパターンの膜厚は180nmであった。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0379】なお、他の条件は上記と同一にし、レジスト膜厚を150~250nmの範囲で変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図9と同様な結果が得られた。一方、他の条件は上記と同一にし、SiO<sub>2</sub>膜の膜厚を450~550nmで変化させてレジストパターン寸法を測定したところ、図8の結果が得られた。この場合にも、レジストパターンの寸法変動が小さいことがわかった。また、最適露光量でのフォーカスマージンは1.0μmであった。

【0380】その後、実施例4と同様に、有機ケイ素ポリマー膜のエッチングおよびSiO<sub>2</sub>膜のエッチングを行ったところ、良好なパターンを得ることができた。

#### 【0381】比較例1

シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜および膜厚200nmのポリシリコン膜を順次形成した。このポリシリコン膜の膜厚はSiO<sub>2</sub>膜をエッチングするのに必要な膜厚である。

【0382】波長248nmでのポリシリコンの複素屈折率の値は、 $n=1.60$ 、 $k=3.83$ である。ポリシリコン膜上に膜厚200μmのポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を成膜することを想定して、ポリシリコン膜の膜厚に対するレジスト/ポリシリコン界面での反射率を計算した結果を図6に示す。図6からわかるように、500nmのSiO<sub>2</sub>膜上に200nmのポリシリコン膜を介してレジストを成膜した場合、レジスト/ポリシリコン界面での反射率は52.5%と非常に高く、露光時にレジスト中での定在波の発生が避けられ

ない。

【0383】次に、ポリシリコン膜上に、ポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚300nmのレジスト膜を形成した。その後、露光および現像を行い、0.18μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。

【0384】得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、図1に示されるような定在波の発生による波打ち形状が見られ、良好な形状のパターンを得ることができなかった。

【0385】また、レジストとしてTDUR-P700の代わりにAPEX-Eを用いた場合にも、上記と同様に、レジストパターンに波打ち形状が見られ、良好な形状のパターンを得ることができなかった。

#### 【0386】比較例2

シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。このSiO<sub>2</sub>膜上に膜厚200nmのカーボン膜を形成した。このカーボン膜の膜厚はSiO<sub>2</sub>膜をエッチングするのに必要な膜厚である。このカーボン膜上に、ポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚200nmのレジスト膜を形成した。その後、露光、現像を行い、0.18μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合、レジスト/カーボン界面での反射率が低いので、良好なプロファイルをもつレジストパターンが得られた。

【0387】次に、レジストパターンをマスクとして、CF<sub>4</sub>流量80sccm、O<sub>2</sub>流量8sccm、Ar流量20sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でカーボン膜をエッチングした。この場合、カーボン膜のエッチング途中でレジストパターンがなくなり、所望の寸法のカーボン膜パターンを得ることができなかった。

【0388】ここで、単独のレジスト膜およびカーボン膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレート測定した結果、レジスト膜が185nm/min、カーボン膜が65nm/minであり、カーボン/レジストのエッチング速度比は0.35であった。

【0389】また、レジストとしてTDUR-P700の代わりにAPEX-Eを用いた場合にも、上記と同様に、カーボン膜のエッチング途中でレジストパターンがなくなり、所望の寸法のカーボン膜パターンを得ることができなかった。

#### 【0390】比較例3

シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。このSiO<sub>2</sub>膜上に膜厚200nmのカーボン膜を形成した。このカーボン膜上に、ポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚500nmのレジスト膜を形成した。その後、露光、現像を行い、0.

1.8  $\mu\text{m}$ 幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。この際、レジスト膜厚が厚いため、最適露光量でのフォーカスマージンが0.3  $\mu\text{m}$ と狭く、デバイスプロセスで要求される1.0  $\mu\text{m}$ という値を満たすことができなかった。

【0391】次に、レジストパターンをマスクとして、CF<sub>4</sub>、流量80 sccm、O<sub>2</sub>、流量8 sccm、Ar流量20 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でカーボン膜をエッチングした。この場合、レジスト膜厚を厚くしているためカーボン膜をエッチングすることはできたが、カーボン膜パターンの加工形状はテーパー状となった。

【0392】レジストとしてTDUR-P700の代わりに膜厚700 nmのAPEX-Eを用いた場合にも、上記と同様に、カーボン膜パターンの加工形状はテーパー状となった。また、レジストの膜厚が700 nmと厚いために、最適な露光量でのフォーカスマージンが0.3  $\mu\text{m}$ と狭く、デバイス製造時に必要な値である1.0  $\mu\text{m}$ のフォーカスマージンを得ることができなかった。

【0393】比較例4

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜2を形成した。次に、平均分子量6000のポリスルホンをシクロヘキサノンに溶解して調製した溶液をスピニング法により塗布し、225°Cで90秒間ベーキングして、反射防止膜としてポリスルホン膜3を形成した。波長248 nmでのポリスルホン膜の複素屈折率は、 $n=1.74$ および $k=0.24$ である。これらの値を用いた計算から、レジスト/ポリスルホン界面での反射率が極小となるように、膜厚を115 nmに設定した。

【0394】次に、ポリスルホン膜3上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98°Cで120秒間ベーキングして膜厚300 nmのレジスト膜4を形成した。その後、露光、現像処理を行って、0.18  $\mu\text{m}$ ライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。

【0395】このレジストパターンをマスクとして、【E-3】のエッチング条件でポリスルホン膜をエッチングした。この状態を図11(A)に示す。ポリスルホン膜3のパターンは比較的良好な形状であった。これは、ポリスルホン膜のエッチングレートが比較的高く、かつポリスルホン膜の膜厚が比較的薄いためである。

【0396】次に、レジストパターン4およびポリスルホン膜パターン3をマスクとして、【E-6】のエッチング条件でSiO<sub>2</sub>膜2をエッチングした。この状態を図11(B)に示す。エッチング前のポリスルホン膜3の底部寸法(X)と比べて、エッチング後のSiO<sub>2</sub>膜2のパターン寸法(Y)は20 nm小さくなっており、レジストパターン4の寸法制御性は劣っていた。また、SiO<sub>2</sub>膜2のパターンはテーパー形状になった。

【0397】このエッチング条件でのエッチングレートは、ポリスルホンで152 nm/min、レジストで102 nm/minであり、ポリスルホンはレジストよりもドライエッチング耐性に劣る。このため、SiO<sub>2</sub>膜2のエッチング途中でポリスルホン膜パターン3が縮小し、SiO<sub>2</sub>膜2のパターン寸法も減少し、かつエッチング形状がテーパー状となったものと思われる。

【0398】実施例15

シリコンウェーハ上に、CVD法により膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このSiO<sub>2</sub>膜上に、実施例1-3のポリシラン溶液(LPS-3/アニソール)を塗布した後、90°Cで120秒間ベーキングして、膜厚350 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシランの波長248 nmでの複素屈折率は、 $n=1.82$ 、 $k=0.24$ であった。このポリシラン膜上に、ポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、98°Cで120秒間ベーキングして膜厚150 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98°Cで120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18  $\mu\text{m}$ 幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。このとき、レジストパターンの膜厚は130 nmになっていた。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。

【0399】次に、マグネトロンRIE装置を用い、Cl<sub>2</sub>、流量20 sccm、真空度25 mTorr、励起電力200 Wの条件でレジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をエッチングした。この際、レジストパターンが途中でなくなることはなかった。ポリシラン膜の加工形状は垂直でテーパーがなく、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。エッチング後に残存しているレジストの膜厚は80  $\mu\text{m}$ であった。

【0400】ここで、単独のレジスト膜およびポリシラン膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレートを測定した結果、レジスト膜が23 nm/min、ポリシラン膜が210 nm/minであり、ポリシラン/レジストのエッチング速度比は9.1であった。

【0401】次いで、マグネトロンRIE装置を用い、CHF<sub>3</sub>、流量30 sccm、真空度15 mTorr、励起電力280 Wの条件でレジストパターンおよびポリシランパターンをマスクとしてSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。この際、ポリシランパターンが途中でなくなることはなかった。SiO<sub>2</sub>膜の加工形状は垂直でテーパーがなく、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。

【0402】ここで、単独のレジスト膜、ポリシラン膜およびSiO<sub>2</sub>膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレートを測定した結果、レジスト膜が201 n

m/min、ポリシラン膜が56nm/min、SiO<sub>2</sub>膜が368nm/minであった。SiO<sub>2</sub>/ポリシランのエッチング速度比は6.6であった。

#### 【0403】実施例16

シリコンウェーハ上に、プラズマCVD法により膜厚600nmのTEOS酸化膜を成膜した。このTEOS酸化膜上に、重量平均分子量8000のポリシラン[LPS-2]13gをアニソール87gに溶解した溶液を塗布した後、180℃で180秒間ベーキングして、膜厚400nmのポリシラン膜を形成した。このポリシランの波長248nmでの複素屈折率は、 $n=2.16$ 、 $k=0.35$ であった。このポリシラン膜上に、ポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚100nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜上に、上層反射防止膜(ヘキスト社製、Aquatara)を膜厚42nmで塗布した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。なお、上層反射防止膜は水溶性であるため、現像時にレジスト上から除去される。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。次に、ポリシラン膜およびTEOS酸化膜をエッチングした。その結果、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなくTEOS酸化膜を加工することができた。

【0404】また、上記と同様にして、シリコンウェーハ上に形成されたTEOS酸化膜上に、重量平均分子量12000のポリシラン[LPS-24]10gをアニソール90gに溶解した溶液を塗布した後、ベーキングして膜厚400nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は、 $n=2.05$ 、 $k=0.30$ であった。このポリシラン膜上に、膜厚100nmのレジスト膜APEX-Eおよび膜厚42nmの上層反射防止膜(Aquatara)を形成した。その後、上記と同様にして、露光および現像を行い、0.25μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成し、ポリシラン膜およびTEOS酸化膜をエッチングした。この場合にも、TEOS酸化膜を良好に加工することができた。

#### 【0405】実施例17

シリコンウェーハ上に、スピンオンガラス(東京応化工業社製、OCD Type-10)をスピンコーティングし、80℃で1分間、150℃で1分間、200℃で1分間ずつ順次ベーキングした後、窒素バーージしながら400℃で30分間ベーキングして、膜厚500nmのスピンオンガラス膜を成膜した。このスピンオンガラス膜上に、実施例1-6のポリシラン溶液(LPS-6/

アニソール)を塗布した後、160℃で60秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。

【0406】XPS分光法を用いて、ポリシラン膜の膜厚方向でのO/Siの比率を調べた結果を図12に示す。この図から、ポリシラン膜の表面側が酸化されていることがわかる。これは、Si-H部位が酸化されたことによるものと考えられる。このようなポリシラン膜では、表面ほど消費係数が増大するため、露光時に露光光の反射率を抑えることができる。

【0407】このポリシラン膜上に、ポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚100nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して28mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。次に、ポリシラン膜およびスピンオンガラス膜をエッチングした。その結果、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなくスピンオンガラス膜を加工することができた。

【0408】なお、ポリシラン[LPS-6]の代わりにポリシラン[LPS-47]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0409】実施例18

シリコンウェーハ上に、プラズマCVD法により膜厚600nmのTEOS酸化膜を成膜した。このTEOS酸化膜上に、実施例1-5のポリシラン溶液(LPS-5/アニソール)を塗布した後、160℃で180秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシランの波長248nmでの複素屈折率は、 $n=1.87$ 、 $k=0.28$ であった。このポリシラン膜上に、分子量3000のポリヒドロキシステレンの50%のヒドロキシル基をターシャリプトキシカルボニル(t-BOC)で置換した溶解抑制樹脂10g、酸発生剤であるスルホンイミド0.1g、クマリン色素0.05gを乳酸エチル88.95gに溶解したポジ型化学増幅レジスト溶液を塗布した。クマリン色素を混入したのは、レジストの透過率を下げてレジスト中での定在波の発生を抑制し、レジストの膜厚変動に伴うレジストパターンの寸法変動を抑えるためである。塗布後、98℃で120秒間ベーキングして膜厚200nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して28mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面を

SEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。ただし、図13(A)に示すように、レジストパターンはテーパー状をなしていた。これは、レジストの透過率が低いためであると考えられる。

【0410】マグネトロンRIE装置を用い、Cl<sub>1</sub>、流量20 sccm、真空度25 mTorr、励起電力300 Wの条件でレジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をエッチングした。この際、レジストパターンが途中でなくなることはなかった。図13(B)に示すように、ポリシラン膜の加工形状は垂直でテーパーがなく、レジストパターンの底部寸法とのずれもなかった。エッチング後に残存しているレジストの膜厚は100 nmであった。

【0411】ここで、単独のレジスト膜およびポリシラン膜を形成し、上記のエッチング条件でエッチングレートを測定した結果、レジスト膜が35 nm/min、ポリシラン膜が186 nm/minであり、ポリシラン/レジストのエッチング速度比は5.3であった。上記のようにレジストパターンがテーパー形状であってもポリシラン膜のエッチング時にレジストパターンがなくなることなくポリシラン膜を良好な異方向性でエッチングできるのは、エッチング速度比が高いためである。

【0412】また、マグネトロンRIE装置を用い、CHF<sub>3</sub>、流量30 sccm、真空度10 mTorr、励起電力300 Wの条件でレジストパターンおよびポリシランパターンをマスクとしてTEOS酸化膜をエッチングした。この際、ポリシランパターンが途中でなくなることはなかった。TEOS酸化膜の加工形状は垂直でテーパーがなく、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。

#### 【0413】実施例19

シリコンウェーハ上に、プラズマCVD法により膜厚500 nmのBPSG膜を成膜した。このBPSG膜上に、実施例1-10のポリシラン溶液(LPS10+LPS-1/アニソール)を塗布した後、150℃で180秒間ベーキングして、膜厚150 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシランの波長248 nmでの複素屈折率は、 $n=1.85$ 、 $k=0.28$ であった。このポリシラン膜上に、ポリスルホン10 gをシクロヘキサノン90 gに溶解した溶液を塗布した後、220℃で180秒間ベーキングして、膜厚30 nmの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、ネガ型化学増幅レジスト(東京応化工業社製、TDUR-N908)を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚300 nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜上に、上層反射防止膜(Aquatar)を膜厚42 nmで塗布した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して38 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキング

した。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。次に、ポリシラン膜およびBPSG膜をエッチングした。その結果、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなくBPSG膜を加工することができた。

#### 【0414】実施例20

シリコンウェーハ上に、減圧CVD法により膜厚500 nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、実施例1-7のポリシラン溶液(LPS-7/アニソール)を塗布した後、150℃で100秒間ベーキングして、膜厚180 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上に、ポリメチルメタクリレート10 gを乳酸エチル90 gに溶解したレジスト溶液を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚200 nmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して800 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。次に、ポリシラン膜およびフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。その結果、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなくフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を加工することができた。

#### 【0415】実施例21

シリコンウェーハ上に、減圧CVD法により膜厚500 nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン[LPS-1]10 gをシクロヘキサノン90 gに溶解した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中、180℃で100秒間ベーキングして、膜厚300 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシランの波長193 nmでの複素屈折率は、 $n=2.10$ 、 $k=0.57$ である。このポリシラン膜上に、ポリメチルメタクリレート10 gを乳酸エチル90 gに溶解したレジスト溶液を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして膜厚200 nmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して80.0 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ポストベーキングした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μm幅のライン・アンド・スペースパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。次に、ポリシラン膜およびフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。その結果、エッチン

グ前のレジストパターン寸法からずれることなくフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を加工することができた。

#### 【0416】実施例22

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiN膜をLPCVD法で成膜した。このSiN膜上に、平均分子量12000のポリシラン[LPS-25]10gをアニソール90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率を分光エリブソで測定したところ、 $n=2.01$ 、 $k=0.45$ であった。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行い、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

【0417】次に、KrFエキシマレーザーを光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量30mJ/cm<sup>2</sup>）、98℃で120秒間ベーキングした後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。このレジストパターンの膜厚は230nmであった。レジストパターンのプロファイルは断面SEMで観察したところ、側壁には定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0418】このレジストパターンをマスクとして用い、マグネトロンRIE装置により、HBr流量20sccm、励起電力300W、真空度30mTorrの条件で、ポリシラン膜をエッチングした。この途中で、レジストパターンがなくなることはなかった。ポリシラン膜の加工形状は垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。エッチング終了後に残ったレジスト膜厚は100nmであった。

【0419】上記と同様のエッチング条件で、単独のレジスト膜およびポリシラン膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が25nm/min、ポリシラン膜が200nm/minであり、ポリシラン膜のエッチングレートがレジスト膜より8.0倍速いことがわかった。

【0420】レジストパターンおよびポリシラン膜パターンをマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、CF<sub>4</sub>流量30sccm、Ar流量160sccm、励起電力350W、真空度3mTorrの条件でSiN膜をエッチングした。この途中でポリシラン膜がなくなることはなかった。SiN膜の形状は、垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれはなかった。

【0421】このエッチング条件で、単独のレジスト膜、ポリシラン膜およびSiN膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が45nm/min、ポリシラン膜が17nm/min、SiN膜が230nm/min

minであった。SiN膜のエッチングレートはポリシラン膜の13.0倍、レジスト膜の5.1倍であった。ポリシラン膜がレジスト膜よりもドライエッチング耐性があることがわかる。このため、エッチング前のレジストパターン寸法とずれることなく、かつ垂直に異方性よく、SiN膜をエッチングすることができたものと考えられる。

【0422】ポリシラン[LPS-25]の代わりにポリシラン[LPS-40]を用いた場合、波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=2.01$ 、 $k=0.30$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0423】ポリシラン[LPS-25]／アニソール溶液の代わりに分子量2512のポリシランデンドリマー[PSD-14]／キシレン溶液を用いた場合、波長248nmでのポリシランデンドリマー膜の複素屈折率は $n=1.95$ 、 $k=0.28$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0424】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]を用いた場合、波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=1.82$ 、 $k=0.25$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0425】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-33]を用いた場合、波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=1.95$ 、 $k=0.29$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0426】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー[SL-1]を用いた場合、波長248nmでの有機ケイ素ポリマー膜の複素屈折率は $n=1.92$ 、 $k=0.28$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0427】実施例23

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜をLPCVD法で成膜した。SiO<sub>2</sub>膜上に平均分子量17000のポリシラン[LPS-27]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚350nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=1.98$ 、 $k=0.48$ であった。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行った。このときレジストの膜厚は150nmであった。

【0428】このレジストに対し、KrFエキシマレーザー光を光源とする縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量30mJ/cm<sup>2</sup>）、98℃で120秒間のベーキングを行った。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成し

た。このときレジストパターンの膜厚は130nmであった。このレジストパターンのプロファイルを断面SEMにより観察したところ、側壁には定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0429】レジストパターンをマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、Cl<sub>2</sub>、流量20sccm、励起電力200W、真空度25mTorrの条件で、ポリシラン膜をエッチングした。この途中でレジストパターンがなくなることとはなかった。ポリシラン膜の加工形状は、垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれがなかった。エッチング終了後に残ったレジストの膜厚は80nmであった。

【0430】上記と同様のエッチング条件で、単独のレジスト膜およびポリシラン膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が23nm/min、ポリシラン膜が210nm/minであった。

【0431】マグネトロンRIE装置により、O<sub>2</sub>、流量20sccm、励起電力200W、真空度30mTorrの条件でレジストパターンを剥離した。次いで、同一チャンバーでエッチング条件を変えてSiO<sub>2</sub>、膜のエッチングを行った。すなわち、CHF<sub>3</sub>、流量20sccm、励起電力280W、真空度15mTorrの条件でSiO<sub>2</sub>、膜をエッチングした。この途中でポリシラン膜がなくなることとはなかった。SiO<sub>2</sub>、膜の形状は、垂直で異方性が良好であり、エッチング前のポリシラン膜の寸法とのずれもなかった。

【0432】上記のエッチング条件で、単独のポリシラン膜およびSiO<sub>2</sub>、膜のエッチングレートを測定したところ、ポリシラン膜が56nm/min、SiO<sub>2</sub>、膜が368nm/minであり、ポリシラン膜がレジストよりもドライエッチング耐性があることがわかった。

【0433】ポリシラン[LPS-27]の代わりに分子量1158のポリシランデンドリマー[PSD-2]を用いた場合、ポリシランデンドリマー膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.92$ 、 $k=0.25$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0434】ポリシラン[LPS-27]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-11]を用いた場合、ポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は、 $n=1.78$ 、 $k=0.24$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0435】ポリシラン[LPS-27]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-33]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0436】ポリシラン[LPS-27]の代わりに平均分子量11000の有機ケイ素ポリマー[SL-VII1]を用いた場合、波長248nmでの有機ケイ素ポリマー膜の複素屈折率は $n=1.94$ 、 $k=0.25$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0437】実施例24

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiN膜をLPCVD法で成膜した。SiN膜上に、平均分子量17000のポリシラン[LPS-27]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚350nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=1.78$ 、 $k=0.24$ であった。ポリシラン膜上に、ポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行った。このときのレジストの膜厚は150nmであった。

【0438】レジストに対して、KrFエキシマレーザ光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量30mJ/cm<sup>2</sup>)、98℃で120秒間のベーキングを行った。0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmL/Sのレジストパターンを形成した。このときレジストパターンの膜厚は130nmであった。レジストパターンのプロファイルを断面SEMにより観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0439】レジストパターンをマスクとして用い、マグネトロンRIE装置により、Cl<sub>2</sub>、流量20sccm、励起電力200W、真空度25mTorrのエッチング条件で、ポリシラン膜をエッチングした。この途中でレジストパターンがなくなることとはなかった。ポリシラン膜の加工形状は垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれがなかった。エッチング終了後に残ったレジスト膜厚は80nmであった。

【0440】上記と同様のエッチング条件で、単独のレジスト膜およびポリシラン膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が23nm/min、ポリシラン膜が210nm/minであった。

【0441】マグネトロンRIE装置により、O<sub>2</sub>、流量30sccm、励起電力200W、真空度30mTorrの条件でレジストパターンを剥離した。次に、同一チャンバーでエッチング条件を変えて、SiN膜のエッチングを行った。すなわち、CHF<sub>3</sub>、流量30sccm、励起電力280W、真空度15mTorrの条件でSiN膜をエッチングした。この途中で、ポリシラン膜がなくなることとはなかった。SiN膜の形状は垂直で異方性が良好であり、エッチング前のポリシラン膜パターンの寸法とのずれはなかった。

【0442】上記のエッチング条件で、単独のポリシラン膜およびSiN膜のエッチングレートを測定したところ、ポリシラン膜が56nm/min、SiN膜が368nm/minであり、ポリシランがSiNよりドライエッチング耐性があることがわかった。

【0443】ポリシラン[LPS-27]の代わりに平均分子量8000のポリシラン[LPS-71]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。



【0444】ポリシラン〔LPS-27〕の代わりに分子量1158のポリシラン dendrimer〔PSD-2〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0445】ポリシラン〔LPS-27〕の代わりに平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-11〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0446】ポリシラン〔LPS-27〕の代わりに平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-33〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0447】ポリシラン〔LPS-27〕の代わりに平均分子量11000の有機ケイ素ポリマー〔SL-VII1〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0448】実施例25

シリコンウェーハ上に膜厚600nmのTEOS酸化膜をプラズマCVD法で成膜した。TEOS酸化膜上に平均分子量7000のポリシラン〔LPS-30〕13gをキシレン87gに溶解した溶液を塗布し、160℃で180秒間のベーキングして、膜厚400nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=2.00$ 、 $k=0.47$ であった。

【0449】ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行った。このときのレジストの膜厚は100nmであった。そして、レジスト膜上に、上層反射防止膜(Aquatar)を膜厚42nmとなるように塗布した。

【0450】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量 $28\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、98℃で120秒間のベーキングを行った。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.25 $\mu\text{mL}/\text{S}$ のレジストパターンを形成した。なお、上層反射防止膜は水溶性であるため、現像処理を行った際にレジスト膜上から除去される。レジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0451】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにTEOS酸化膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、TEOS酸化膜パターンを得ることができた。

【0452】ポリシラン〔LPS-30〕/キシレン溶液の代わりにポリシラン〔LPS-45〕/アニソール溶液を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0453】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに分子量2227のポリシラン dendrimer〔PSD-7〕を用いた場合、ポリシラン dendrimer膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=2.01$ 、 $k=0.30$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0454】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに平均分子量11000のポリシラン〔ArPS-12〕を

用いた場合、ポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.85$ 、 $k=0.21$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0455】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに平均分子量11000のポリシラン〔ArPS-34〕を用いた場合、ポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.85$ 、 $k=0.23$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0456】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー〔SL-VII2〕を用いた場合、波長248nmでの有機ケイ素ポリマー膜の複素屈折率は $n=1.92$ 、 $k=0.32$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0457】実施例26

シリコンウェーハ上にスピンオングラス(OCD Type-10)をスピンコーティングし、80℃で1分、150℃で1分、200℃で1分間ずつ順次ベーキングを行った後、窒素バージを行いながら400℃で30分間ベーキングを行い、膜厚500nmのスピンオングラス膜を成膜した。

【0458】スピンオングラス膜上に、平均分子量9000のポリシラン〔LPS-35〕10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、180℃で60秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。

【0459】ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量 $28\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、98℃で120秒間のベーキングを行った。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.25 $\mu\text{mL}/\text{S}$ のレジストパターンを形成した。このようにして得られたレジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0460】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにスピンオングラス膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、スピンオングラス膜パターンを得ることができた。

【0461】ポリシラン〔LPS-35〕の代わりに分子量4012のポリシラン dendrimer〔PSD-20〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0462】ポリシラン〔LPS-35〕の代わりに平均分子量14000のポリシラン〔ArPS-4〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0463】ポリシラン〔LPS-35〕の代わりに平均分子量14000のポリシラン〔ArPS-26〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

313

【0464】ポリシラン〔LPS-35〕の代わりに平均分子量17000の有機ケイ素ポリマー〔SL-14〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0465】実施例27

シリコンウェーハ上に500nm厚のBPSG膜をプラズマCVD法で形成した。BPSG膜上に平均分子量12000のポリシラン〔LPS-25〕10gおよび平均分子量9000のポリシラン〔LPS-35〕5gをキシレン85gに溶解して調製した溶液を塗布した後、160℃で180秒間ベーキングして、膜厚150nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n=2.00$ 、 $k=0.46$ であった。ポリシラン膜上に、ポリスルホン10gをシクロヘキサン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、220℃で180秒間ベーキングして、膜厚30nmの下層膜を形成した。この下層膜はレジストプロファイルを良好にする目的で形成した。

【0466】下層膜上にネガ型化学増幅レジスト（シップレー社製、XP-89131）を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚300nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜に対し、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量 $38\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、98℃で120秒間のベーキングを行った後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18 $\mu\text{m}$ L/Sのレジストパターンを形成した。レジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁には定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0467】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにBPSG膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、BPSG膜パターンを得ることができた。

【0468】ポリシラン〔LPS-25〕10gおよびポリシラン〔LPS-35〕5gの代わりにポリシラン〔LPS-44〕10gおよびポリシラン〔LPS-42〕5gを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0469】ポリシラン〔LPS-25〕10gおよびポリシラン〔LPS-35〕5gの代わりに分子量1158のポリシランデンドリマー〔PSD-2〕10gおよび分子量2902のポリシランデンドリマー〔PSD-19〕5gを用いた場合、ポリシランデンドリマー膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.94$ 、 $k=0.29$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0470】ポリシラン〔LPS-25〕10gおよびポリシラン〔LPS-35〕5gの代わりに平均分子量14000のポリシラン〔ArPS-4〕10gおよび平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-11〕

314

5gを用いた場合、ポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.77$ 、 $k=0.24$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0471】ポリシラン〔LPS-25〕10gおよびポリシラン〔LPS-35〕5gの代わりに平均分子量14000のポリシラン〔ArPS-26〕10gおよび平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-33〕5gを用いた場合、ポリシラン膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=2.00$ 、 $k=0.28$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0472】ポリシラン〔LPS-25〕10gおよびポリシラン〔LPS-35〕5gの代わりに平均分子量11000の有機ケイ素ポリマー〔SL-VII1〕10gおよび平均分子量8000の有機ケイ素ポリマー〔SL-114〕5gを用いた場合、有機ケイ素ポリマー膜の波長248nmでの複素屈折率は $n=1.92$ 、 $k=0.28$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0473】実施例28

シリコンウェーハ上に、膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を、減圧CVD法により形成した。フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、分子量7000のポリシラン〔LPS-30〕10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で100秒間ベーキングして、膜厚180nmのポリシラン膜を形成した。

【0474】このポリシラン膜上に、ポリメチルメタクリレート10gを乳酸エチル90gに溶解して調製したレジスト溶液を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜に対し、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（800mJ/cm<sup>2</sup>）、98℃で120秒間のベーキングを行った。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18 $\mu\text{m}$ L/Sのレジストパターンを形成した。レジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0475】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0476】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに平均分子量5000のポリシラン〔LPS-53〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0477】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに分子量3376のポリシランデンドリマー〔PSD-17〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0478】ポリシラン〔LPS-30〕の代わりに平均分子量18000のポリシラン〔ArPS-16〕を

用いた場合、ポリシラン膜の複素屈折率は $n = 1.70$ 、 $k = 0.60$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0479】ポリシラン[LPS-30]の代わりに平均分子量18000のポリシラン[ArPS-38]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0480】ポリシラン[LPS-30]の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー[SL-VII8]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0481】実施例29

シリコンウェーハ上に、膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を減圧CVD法により形成した。フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン[LPS-31]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。波長193nmでのポリシラン膜の複素屈折率は $n = 2.01$ 、 $k = 0.68$ であった。

【0482】ポリシラン膜上に、ポリメチルメタクリレート10gを乳酸エチル90gに溶解して調製したレジスト溶液を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜に対し、ArFエキシマレーザーを光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(800mJ/cm<sup>2</sup>)、98℃で120秒間のベーキングを行った。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmL/Sのレジストパターンを形成した。レジストパターンのプロファイルを断面SEMにより観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0483】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0484】ポリシラン[LPS-31]／キシレン溶液の代わりにポリシラン[LPS-60]／アニソール溶液を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0485】ポリシラン[LPS-31]の代わりにポリシランデンドリマー[PSD-4]を用いた場合、ポリシランデンドリマー膜の193nmでの複素屈折率は $n = 2.00$ 、 $k = 0.62$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0486】ポリシラン[LPS-31]の代わりにポリシラン[ArPS-7]を用いた場合、ポリシラン膜の193nmでの複素屈折率は $n = 1.70$ 、 $k = 0.60$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0487】ポリシラン[LPS-31]の代わりにポリシラン[ArPS-29]を用いた場合、ポリシラン

膜の193nmでの複素屈折率は $n = 2.06$ 、 $k = 0.62$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0488】ポリシラン[LPS-31]の代わりに有機ケイ素ポリマー[SL-17]を用いた場合、有機ケイ素ポリマー膜の193nmでの複素屈折率は $n = 1.96$ 、 $k = 0.55$ であった。この場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0489】実施例30

10 シリコンウェーハ上にSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。このSiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン[LPS-25]10gをアニソール90gに溶解した溶液を塗布し、160℃で60秒間ベーキングして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、ベーキングしてレジスト膜を形成した。さらに、露光および現像を行い、レジストパターンを形成した。

【0490】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにSiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、所望の寸法を有するSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0491】ポリシラン[LPS-25]の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0492】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0493】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-23]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0494】実施例31

シリコンウェーハ11上に膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜12を減圧CVD法で形成した。SiO<sub>2</sub>膜12上に、ポリシラン[LPS-25]10gをアニソール90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングを行い、レジストとして機能する膜厚150nmのポリシラン膜13を形成した(図14(A))。

【0495】このポリシラン膜13に対し、ArFエキシマレーザーを光源とする縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行った(800mJ/cm<sup>2</sup>)。赤外吸収スペクトルを測定したところ、露光部13aで1000~1100cm<sup>-1</sup>の吸収帯を観察することができた。このことから、露光部13aではSi-Si結合が酸化され、Si-O-Si結合が生成していることがわかった(図14(B))。

【0496】マグネトロンRIE装置により、C、F、流量30sccm、CO流量100sccm、Ar流量200sccm、励起電力200W、真空度40mTorrの条件で、ポリシラン膜13の未露光部13bをマ

スクとして用い、ポリシラン膜13の露光部13aとその直下に位置するSiO<sub>2</sub>膜12をエッチングした(図14(C))。その結果、0.18μmL/SのSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0497】ポリシラン[LPS-25]の代わりにポリシラン[LPS-47]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0498】ポリシラン[LPS-25]の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0499】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0500】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-23]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0501】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー[SL-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0502】実施例32

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を減圧CVD法により形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン[LPS-25]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で160℃で100秒間ベーキングして、レジストとして機能するポリシラン膜を形成した。

【0503】このポリシラン膜に対し、KrFエキシマレーザーを光源とする縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行った(500mJ/cm<sup>2</sup>)。赤外吸収スペクトルを測定したところ、露光部では1000~1100cm<sup>-1</sup>の吸収帯を観察することができた。

【0504】その後、マグネトロンRIE装置により、CHF<sub>3</sub>、流量30sccm、O<sub>2</sub>流量5sccm、Ar流量100sccm、励起電力200W、真空度40mTorrの条件で、ポリシラン膜の未露光部をマスクとして用いて、ポリシラン膜の露光部およびその直下に位置するSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。その結果、0.18μmL/SのSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0505】ポリシラン[LPS-25]の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0506】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0507】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-23]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0508】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー[SL-1

1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0509】実施例33

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiN膜を減圧CVD法で形成した。SiN膜上に、ポリシラン[LPS-25]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングして、レジストとして機能するポリシラン膜を形成した。

【0510】このポリシラン膜に対し、KrFエキシマレーザーを光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行った(500mJ/cm<sup>2</sup>)。赤外吸収スペクトルを測定したところ、露光部では1000~1100cm<sup>-1</sup>の吸収帯を観察することができた。このことから、露光部ではSi-Si結合が酸化され、Si-O-Si結合が生成していることがわかった。

【0511】マグネトロンRIE装置により、C、F、流量30sccm、CO流量100sccm、Ar流量200sccm、励起電力200W、真空度40mTorrの条件で、ポリシラン膜の未露光部をマスクとして用いて、ポリシラン膜の露光部とその直下に位置するSiN膜をエッチングした。その結果、0.18μmL/SのSiN膜パターンを得ることができた。

【0512】ポリシラン[LPS-25]の代わりにポリシラン[LPS-40]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0513】ポリシラン[LPS-25]の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0514】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量15000のポリシラン[ArPS-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0515】ポリシラン[LPS-25]の代わりに平均分子量17000のポリシラン[ArPS-23]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0516】ポリシラン[LPS-31]の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー[SL-1]を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0517】実施例34

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を減圧CVD法により形成した。フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、AsF<sub>5</sub>をドーブした平均分子量9000のポリシラン[LPS-35]10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜の伝導度は、5×10<sup>-6</sup>S/cmであった。

【0518】ポリシラン膜上に、ポリメチルメタクリレート10gを乳酸エチル90gに溶解して調製したレジスト溶液を塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。レジスト

膜に対し、電子ビーム描画装置を用いてパターン露光を行った ( $10 \mu\text{mC}/\text{cm}^2$ )。その後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18  $\mu\text{mL}/\text{S}$  のレジストパターンを形成した。この際、チャージアップによる位置ずれなしに、レジストパターンを形成することができた。このレジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0519】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0520】ポリシラン [LPS-35] の代わりにポリシラン [LPS-71] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0521】AsF<sub>5</sub> をドーブしたポリシラン [LPS-35] の代わりにC60をドーブした分子量2512のポリシランデンドリマー [PSD-14] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0522】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量17000のポリシラン [ArPS-11] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0523】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量17000のポリシラン [ArPS-23] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0524】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー [SL-VII3] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0525】実施例35

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を減圧CVD法により形成した。フッ素添加SiO<sub>2</sub>膜上に、平均分子量9000のポリシラン [LPS-35] 10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。ポリシラン膜上に化学増幅ボジレジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜に対し、放射光を光源としたX線ステッパーでパターン露光を行い ( $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ )、98℃で120秒間ベーキングを行った。そして、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18  $\mu\text{mL}/\text{S}$  のレジストパターンを形成した。レジストパターンのプロファイルを断面SEM観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0526】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、エッチング前のレジストパターン寸法からずれることなく、フッ素添加S

iO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0527】ポリシラン [LPS-35] /キシレン溶液の代わりにポリシラン [LPS-51] /アニソール溶液を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0528】ポリシラン [LPS-35] の代わりに分子量2512のポリシランデンドリマー [PSD-14] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0529】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量17000のポリシラン [ArPS-11] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0530】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量17000のポリシラン [ArPS-33] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0531】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー [SL-VII3] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0532】実施例36

クォーツ基板上に平均分子量12000のポリシラン [LPS-25] 10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、160℃で100秒間ベーキングして、膜厚300nmのポリシラン膜を形成した。ポリシラン膜上に化学増幅ボジレジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングして、膜厚200nmのレジスト膜を形成した。次に、電子ビーム描画装置でパターン露光を行い ( $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )、98℃で120秒間ベーキングを行った。そして、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.9  $\mu\text{mL}/\text{S}$  のレジストパターンを形成した。レジストパターンのプロファイルを断面SEMにより観察したところ、側壁に定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0533】その後、レジストパターンをマスクとしてポリシラン膜をパターンニングし、さらにクォーツ基板をエッチングすることにより、深さ0.4  $\mu\text{m}$  の溝を形成した。このようにして、フォトマスクガラスを加工することもできる。

【0534】ポリシラン [LPS-35] の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0535】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量15000のポリシラン [ArPS-1] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0536】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量17000のポリシラン [ArPS-23] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0537】ポリシラン [LPS-35] の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー [SL-I1] を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0538】実施例37

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのフッ素添加SiO<sub>2</sub>膜を減圧CVD法で形成した。フッ素添加SiO<sub>2</sub>

膜上に、ポリシラン〔LPS-25〕10gをアニソール90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、窒素雰囲気中で180℃で100秒間ベーキングして、レジストとして機能するポリシラン膜を形成した。ポリシラン膜に対し、ArFエキシマレーザを光源とする縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行った(500mJ/cm<sup>2</sup>)。赤外吸収スペクトルを測定したところ、露光部では1000~1100cm<sup>-1</sup>の吸収帯を観測することができた。このことから、露光部ではSi-Si結合が酸化され、Si-O-Si結合が生成していることがわかった。

【0539】マグネトロンRIE装置により、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、流量30sccm、励起電力200W、真空度40mTorrの条件で、未露光部のポリシラン膜をマスクとしてポリシラン膜の露光部およびその直下に位置するSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。その結果、0.18μmL/SのSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。

【0540】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに合成例16で合成したポリシランデンドリマーを用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0541】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量15000のポリシラン〔ArPS-1〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0542】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-23〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0543】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量18000の有機ケイ素ポリマー〔SL-I1〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0544】実施例38

シリコンウェーハ11上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜12をCVD法により形成した。SiO<sub>2</sub>膜12上に、平均分子量9800のポリシラン〔LPS-31〕10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚100nmのポリシラン膜13を形成した。このポリシラン膜13に対し、KrFエキシマレーザ光を光源とした縮小光学型ステッパーによりパターン露光を行い(露光量30mJ/cm<sup>2</sup>)、露光部13aを選択的に酸化させた(図15(A))。マグネトロンRIE装置により、HBr流量100sccm、励起電力200W、真空度75mTorrの条件で、酸化されていないポリシラン膜13の未露光部をエッチング除去して、0.25μmL/Sのポリシラン膜パターン13を形成した(図15(B))。

【0545】次に、ポリシラン膜パターン13をマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、流量40sccm、CO流量100sccm、Ar流量200sccm、O<sub>2</sub>流量3sccmの条件で、SiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。その結果、所望の寸法である

0.25μmL/SのSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた(図15(C))。

【0546】この実施例では、ポリシラン膜をレジストとして用いているため、工程数が短縮される。また、表面イメージ法でレジストとして機能するポリシラン膜パターンを形成しているため、下地からの反射光の影響がなく、寸法制御性が良好である。

【0547】ポリシラン〔LPS-31〕/キシレン溶液の代わりにポリシラン〔LPS-40〕/アニソール溶液を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0548】ポリシラン〔LPS-31〕の代わりに分子量6200のポリシランデンドリマー〔PSD-5〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0549】ポリシラン〔LPS-31〕の代わりに平均分子量18000のポリシラン〔ArPS-7〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0550】ポリシラン〔LPS-31〕の代わりに平均分子量18000のポリシラン〔ArPS-29〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0551】ポリシラン〔LPS-31〕の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー〔SL-VII8〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0552】実施例39

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiN膜をCVD法により形成した。SiN膜上に、平均分子量12000のポリシラン〔LPS-25〕10gをキシレン90gに溶解して調製した溶液を塗布した後、160℃で120秒間ベーキングして、膜厚100nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜に対し、KrFエキシマレーザを光源とした露光装置によりパターン露光を行い(露光量100mJ/cm<sup>2</sup>)、露光部を選択的に酸化させた。マグネトロンRIE装置により、Cl<sub>2</sub>、流量100sccm、励起電力200W、真空度75mTorrの条件で、酸化されていないポリシラン膜の未露光部をエッチング除去して、0.25μmL/Sのポリシラン膜パターン13を形成した。

【0553】次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、CHF<sub>3</sub>、流量40sccm、CO流量100sccm、O<sub>2</sub>流量100sccmの条件で、SiN膜をエッチングした。その結果、所望の寸法である0.25μmL/Sのパターンを得ることができた。

【0554】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに分子量2512のポリシランデンドリマー〔PSD-14〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0555】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-11〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0556】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量17000のポリシラン〔ArPS-23〕を

用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0557】ポリシラン〔LPS-25〕の代わりに平均分子量12000の有機ケイ素ポリマー〔SL-VII3〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0558】実施例40

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に分子量4000のポリシラン〔HMPS-1〕(n:m=1:1)10gをPGMEA90gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を得た。200℃で5分間加熱することにより、ポリシランを架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポリ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンを形成することができた。このポリシラン膜の上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜をマスクとして、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜は十分なエッチング耐性を示し、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。また、残ったポリシラン膜は、有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0559】ポリシラン〔HMPS-1〕の代わりに分子量3500のポリシラン〔HMPS-2〕(n:m=5:1)を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0560】ポリシラン〔HMPS-1〕の代わりに分子量5600のポリシラン〔HMPS-3〕を用い、250℃で5分間加熱して架橋させた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0561】実施例41

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に分子量20000のポリシラン〔RMPS-5〕(n:m=1:1)10gをPGMEA90gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。空気中において、ホットプレート上で200℃で5分間加熱することによ

り、ポリシランを架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポリ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンを形成することができた。このポリシラン膜の上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜をマスクとして、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜は十分なエッチング耐性を示し、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンを得ることができた。また、残ったポリシラン膜は、有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0562】ポリシラン〔RMPS-5〕の代わりに分子量15000のポリシラン〔RMPS-7〕(1:m:n=4:1:5)を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0563】ポリシラン〔RMPS-5〕の代わりに分子量30000のポリシラン〔RMPS-6〕(m:n=1:1)を用い、架橋時の熱処理時間を10分とした場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0564】ポリシラン〔RMPS-5〕の代わりに分子量20000のポリシラン〔RMPS-14〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0565】ポリシラン〔RMPS-5〕の代わりに分子量21000のポリシラン〔RMPS-18〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0566】ポリシラン〔RMPS-5〕の代わりに分子量33000のポリシラン〔RMPS-8〕を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

【0567】ポリシラン〔RMPS-5〕/PGMEA溶液の代わりに分子量7000のポリシラン〔RMPS-9〕/アニソール溶液を用いた場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0568】実施例42

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン〔PCPS-1〕10gをキシレン100gに溶解した溶液を塗布し、ベ



ークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜をI、蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.28μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、

#### 【0569】実施例43

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-2]10gをキシレン90gに溶解した溶液を塗布し、150℃で3分間ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>、蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。100μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光を行い、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.20μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、

F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0570】実施例44

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-5]10gをキシレン90gに溶解した溶液を塗布し、150℃で3分間ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。弱い紫外線を照射しながら、100μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光を行い、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.20μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンから露出したポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>、蒸気にさらした。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0571】実施例45

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-22]10gおよびC60 0.1gをキシレン90gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>、蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用



い、マスクを通して $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。つづいて、未露光部に $400\text{nm}$ より長波長の光を照射しながらEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、 $98^\circ\text{C}$ で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で $0.25\mu\text{m}$ 、EB露光部で $0.2\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、紫外線を照射しながら、HBr流量 $50\text{sccm}$ 、真空度 $80\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件で10ポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量 $50\text{sccm}$ 、CO流量 $10\text{sccm}$ 、Ar流量 $100\text{sccm}$ 、 $\text{O}_2$ 流量 $3\text{sccm}$ 、真空度 $10\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件で $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つ $\text{SiO}_2$ 膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0572】実施例46

シリコンウェーハ上に膜厚 $500\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。 $\text{SiO}_2$ 膜上にポリシラン[PCPS-8]10gをキシレン90gに溶解した溶液を塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で10分間ベークして膜厚 $250\text{nm}$ のポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線( $365\text{nm}$ )で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、 $89^\circ\text{C}$ で120秒間ベークして $250\text{nm}$ のレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。つづいて、未露光部に $400\text{nm}$ より長波長の光を照射しながらEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、 $98^\circ\text{C}$ で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で $0.25\mu\text{m}$ 、EB露光部で $0.2\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、紫外線を照射しながら、HBr流量 $50\text{sccm}$ 、真空度 $80\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量 $50\text{sccm}$ 、CO流量 $10\text{sccm}$ 、Ar流量 $100\text{sccm}$ 、 $\text{O}_2$ 流量 $3\text{sccm}$ 、真空度 $10\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件で50

$\text{SiO}_2$ 膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つ $\text{SiO}_2$ 膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0573】実施例47

シリコンウェーハ上に膜厚 $500\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。 $\text{SiO}_2$ 膜上にポリシラン[PCPS-15]10gおよび導電性物質[CM-18]1gをアニソール100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚 $250\text{nm}$ のポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線( $365\text{nm}$ )で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、 $89^\circ\text{C}$ で120秒間ベークして $250\text{nm}$ のレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、 $98^\circ\text{C}$ で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で $0.25\mu\text{m}$ 、EB露光部で $0.2\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量 $50\text{sccm}$ 、真空度 $80\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量 $50\text{sccm}$ 、CO流量 $10\text{sccm}$ 、Ar流量 $100\text{sccm}$ 、 $\text{O}_2$ 流量 $3\text{sccm}$ 、真空度 $10\text{mTorr}$ 、励起電力 $200\text{W}$ の条件で $\text{SiO}_2$ 膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つ $\text{SiO}_2$ 膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0574】実施例48

シリコンウェーハ上に膜厚 $500\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。 $\text{SiO}_2$ 膜上にポリシラン[PCPS-17]10gおよび導電性物質[CM-30]1gをアニソール100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚 $250\text{nm}$ のポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線( $365\text{nm}$ )で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、 $89^\circ\text{C}$ で120秒間ベークして $250\text{nm}$ のレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した後、 $98^\circ\text{C}$ で120秒間ベ

ークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25 $\mu$ mライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンから露出したポリシラン膜を含む全面に紫外線を照射した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0575】実施例49

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-18] 10gおよび導電性物質[CM-42] 1gをアニソール100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25 $\mu$ m、EB露光部で0.2 $\mu$ mのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0576】実施例50

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-21] 10gおよび導電性物質[CM-47] 1gをアニソール100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25 $\mu$ m、EB露光部で0.2 $\mu$ mのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0577】実施例51

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-22] 10gおよび導電性物質[CM-18] 1gをアニソール100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25 $\mu$ mライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンから露出したポリシラン膜をI<sub>2</sub>蒸気にさらした。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチ

ングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0578】実施例52

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-18] 10 gをキシレン90 gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365 nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50 sccm、真空度80 mTorr、励起電力200 Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0579】実施例53

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PCPS-21] 10 gをキシレン90 gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を形成した。窒素雰囲気下においてi線(365 nm)で2分間露光することにより、ポリシランを架橋させて不溶化させた。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-

P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50 sccm、真空度80 mTorr、励起電力200 Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0580】実施例54

以下のようにして行った実験の条件および結果を表29に示す。シリコンウェーハ上に、表29に示す各ポリシランを溶媒100 gに溶解した溶液をスピンコーティングし、100℃で1分間ベークして膜厚500 nmのポリシラン膜を形成した。各ポリシラン膜を、窒素雰囲気下においてi線(365 nm)で2分間露光した。なお、比較例5のポリシラン膜は露光していない。得られたポリシラン膜について、波長248 nmでの膜厚0.1 μmあたりの吸収強度を測定した。また、レジスト溶剤であるPGMEAに1分間ディッピングした後、引き上げて乾燥し、膜厚が減少しているかどうかで、PGMEAに対する溶解性を評価した。この評価は、レジストとのミキシングが生じるかどうかの指標になる。

【0581】次に、上記で作製したポリシラン膜の試料のほかに、シリコンウェーハ上にポジ型化学増幅レジスト膜(APEX-E)を形成した試料、およびシリコンウェーハ上にSiO<sub>2</sub>膜を形成した試料を用意した。これらの膜をマグネトロンRIEでエッチングしてエッチングレートを求め、ポリシラン膜のレジスト膜に対するエッチング速度比ERR(P/R)およびポリシラン膜のSiO<sub>2</sub>膜に対するエッチング速度比ERR(P/S)を計算した。なお、ERR(P/R)を求めるためのエッチング条件は、HBr流量50 sccm、真空度8 mTorr、励起電力200 Wとした。また、ERR(P/S)を求めるためのエッチング条件は、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量1

00 sccm、O<sub>2</sub> 流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wとした。

【0582】表29からわかるように、光架橋可能な置換基を有するポリシランを光によって架橋することにより、レジストとのミキシングがなくなり、しかも反射防止機能および良好なエッチング耐性が得られる。一方、\*

\*比較例5のように、光による架橋を行わなかったポリシラン膜は、レジスト溶剤(PGMEA)に溶解することが認められた。

【0583】

【表29】

	比較例 5	実 施 例								
		54-1	54-2	54-3	54-4	54-5	54-6	54-7	54-8	54-9
ポリシラン	PCPS-1	PCPS-1	PCPS-5	PCPS-6	PCPS-8	PCPS-9	PCPS-16	PCPS-18	PCPS-21	PCPS-23
i線照射	なし	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min	N <sub>2</sub> 下 2min
吸光度	0.25	0.24	0.26	0.30	0.26	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32
PGMEA 溶解性	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ERR(P/R)	8	6	9	5	8	6	8	6	6	7
ERR(P/S)	0.05	0.04	0.07	0.02	0.06	0.07	0.05	0.04	0.06	0.07

#### 比較例6

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に、ポリシラン[PCPS-1] 20の溶液を塗布し、ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を得た。露光による架橋処理を行わずに、ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像したところ、ポリシラン/レジスト界面に不溶化層が形成され、解像度が低下した。

#### 【0584】実施例55

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-1] 10 gをキシレン100 gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜を1、蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.28 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50 sccm、真空度80 mTorr、励起電力200 Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、

十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0585】実施例56

シリコンウェーハ上に膜厚500 nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-1] 7 g、ナフトールノボラック樹脂3 g、Ph<sub>2</sub>P0.01 gをシクロヘキサノン100 gに溶解した溶液を塗布し、150℃で3分間ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。100 μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光を行い、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.20 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50 sccm、真空度80 mTorr、励起電力200 Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 m

Torr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0586】比較例7

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-1]7g、ナフトールノボラック樹脂3g、Ph<sub>3</sub>P0.01gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、150℃で3分間ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジスト(商品名:TDUR-P007、東京応化工業社製)を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。100μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光を行い、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像したが、0.20μmの寸法でレジストパターンを形成することはできなかった。

#### 【0587】実施例57

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-1]7g、ビスマレイミド樹脂3g、ジベンゾイルベルオキシド0.01gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、150℃で3分間ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。弱い紫外線を照射しながら、100μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光を行い、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.20μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンから露出したポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>蒸気にさらした。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0588】実施例58

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-33]10g、C600.1gをキシレン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜をSbF<sub>5</sub>蒸気にさらした。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部に400nmより長波長の光を照射しながらEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、紫外線を照射しながら、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0589】実施例59

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-13]7g、エビビスエポキシ樹脂3g、Al(acac)<sub>3</sub>0.01g、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)1gをキシレン100gに溶解した溶液を塗布し、120℃で10分間ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部に400nmより長波長の光を照射しながらEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクと

して、紫外線を照射しながら、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0590】実施例60

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-11]10g、導電性物質[CM-18]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜に紫外線を照射した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。

0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0591】実施例61

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-49]10g、導電性物質[CM-42]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚25

0nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜の全面に紫外線を照射した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0592】実施例62

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-54]10g、導電性物質[CM-47]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部にEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量



3 sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0593】実施例63

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-54]10g、導電性物質[CM-47]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.25μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。レジストパターンから露出したポリシラン膜をI<sub>1</sub>蒸気にさらした。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0594】実施例64

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-29]10g、導電性物質[CM-18]1g、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 t-ブチルペルオキシド(BTTB)[RG-12]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークしてレジストとして機能する膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。つづいて、未露光部に波長400nm以上の光を照射しながらEB露光を行った。このようにして同一レジストに紫外線露光およびEB露光を行った。その後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、紫外線露光部で0.25μm、EB露光部で0.2μmのライン・アンド・スペースのポリシラン

膜パターンを形成した。ポリシラン膜パターンをマスクとして、紫外線を照射しながら、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0595】実施例65

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-3]10g、デカフェニルペンタシリル-1,5-ジオール3gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。160℃で5分間加熱することにより、ポリシラン膜を架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光し、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0596】また、上記のポリシラン溶液にベンゾフェノンテトラカルボン酸 t-ブチルペルオキシド(BTTB)1gまたはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5gを添加した溶液を用い、140℃で1分間加熱して、ポリシラン膜を架橋させ不溶化した場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0597】実施例66

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-11]10g、デカフェニルペンタシリル-1,5-ジメタクリレ

ート4gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。160℃で5分間加熱することにより、ポリシラン膜を架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0598】また、上記のポリシラン溶液にBTB1gまたはAlBN0.5gを添加した溶液を用い、140℃で1分間加熱して、ポリシラン膜を架橋させ不溶化した場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0599】実施例67

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-1]10g、BTB[RG-12]1gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。減圧下で160℃に加熱しながらテトラビニルシランガスを導入することにより、ポリシラン膜を架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空

度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0600】実施例68

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-55]10g、デカフェニルペンタシリル-1,5-ジアクリレート10gをシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。160℃で5分間加熱することにより、ポリシラン膜を架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0601】また、上記のポリシラン溶液にBTB1gまたはAlBN0.5gを添加した溶液を用い、140℃で1分間加熱して、ポリシラン膜を架橋させ不溶化した場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0602】実施例69

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン[PS-69]10



g、デカフェニルペンタシリル-1, 5-ジオール5 gをシクロヘキサノン100 gに溶解した溶液を塗布し、ベークして膜厚250 nmのポリシラン膜を形成した。160℃で5分間加熱することにより、ポリシラン膜を架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250 nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18 μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50 sccm、真空度80 mTorr、励起電力200 Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

【0603】また、上記のポリシラン溶液にBTB1 gまたはAIBN0.5 gを添加した溶液を用い、140℃で1分間加熱して、ポリシラン膜を架橋させ不溶化した場合にも上記と同様な結果が得られた。

#### 【0604】実施例70

以下のようにして行った実験の条件および結果を表30～33に示す。ポリシラン（必要に応じて架橋剤および触媒）を溶媒100 gに溶解した溶液をシリコンウェーハ上にスピンコーティングし、100℃で1分間ベークして膜厚500 nmのポリシラン膜を形成した。なお、実施例70-27～70-33で用いた架橋剤の置換基

は以下の通りである。実施例70-27 [SC-2]

(X=Me)、実施例70-28 [SC-2] (X=OH)、実施例70-29 [SC-3] (X=NEt<sub>2</sub>)、実施例70-30 [SC-7] (X=COCH<sub>3</sub>)、実施例70-31 [SC-3] (X=NCEt<sub>2</sub>)、実施例70-32 [SC-7] (X=NMeCOMe)、実施例70-33 [SC-13] (X=OMe)。

【0605】その後、所定の条件で露光するか、または露光せずに、所定の条件でポストベークした。得られたポリシラン膜について、露光波長(248 nm)での膜厚0.1 μmあたりの吸収強度を測定した。また、レジスト溶剤として使用されている乳酸エチル(EL)に1分間ディッピングした後、引き上げて乾燥し、膜厚が減少しているかどうかで、溶解性を評価した。この評価は、レジストとのミキシングが生じるかどうかの指標になる。

【0606】次に、上記で作製したポリシラン膜の試料のほかに、シリコンウェーハ上にポジ型化学増幅レジスト膜(APEX-E)を形成した試料、およびシリコンウェーハ上にSiO<sub>2</sub>膜を形成した試料を用意した。これらの膜をマグネトロンRIEでエッチングしてエッチングレートを求め、ポリシラン膜のレジスト膜に対するエッチング速度比ERR(P/R)およびポリシラン膜のSiO<sub>2</sub>膜に対するエッチング速度比ERR(P/S)を計算した。なお、ERR(P/R)を求めるためのエッチング条件は、HBr流量50 sccm、真空度8 mTorr、励起電力200 Wとした。また、ERR(P/S)を求めるためのエッチング条件は、C、F、流量50 sccm、CO流量10 sccm、Ar流量100 sccm、O<sub>2</sub>流量3 sccm、真空度10 mTorr、励起電力200 Wとした。

【0607】表30～33の結果からわかるように、本発明の方法に従って光または熱によりポリシランを架橋することにより、レジストとのミキシングがなくなり、しかも反射防止機能および良好なエッチング耐性が得られる。

【0608】

【表30】

	比較例 8	実 施 例							
		70-1	70-2	70-3	70-4	70-5	70-6	70-7	70-8
ホリシテン (g)	PS-1 (100)	PS-1 (90)	PS-1 (90)	PS-2 (90)	PS-4 (90)	PS-7 (90)	PS-15 (90)	PS-20 (90)	PS-23 (90)
架橋剤 (g)	-	MB-7 (10)	MB-7 (10)	MB-7 (10)	MB-10 (10)	MB-11 (10)	MB-13 (10)	MB-66 (10)	MB-69 (20)
触媒 (g)	-	-	RG-12 (5)	-	RG-1 (5)	RG-12 (5)	RG-12 (5)	RG-12 (5)	RG-12 (5)
露光条件	-	193nm 500mJ	193nm 500mJ	193nm 500mJ	-	-	193nm 500mJ	-	193nm 500mJ
ホステータ 条件	200℃ 3min	200℃ 1min	150℃ 1min	180℃ 1min	180℃ 2min	180℃ 2min	140℃ 1min	180℃ 3min	150℃ 1min
吸収強度	0.25	0.35	0.55	0.45	0.55	0.60	0.66	0.55	0.55
EL溶解性	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ERR(P/R)	7	10	15	11	12	15	15	15	12
ERR(P/S)	0.25	0.10	0.08	0.2	0.10	0.09	0.05	0.08	0.03

[0609]

\* \* [表31]

	実 施 例								
	70-9	70-10	70-11	70-12	70-13	70-14	70-15	70-16	70-17
ホリシテン (g)	PS-28 (90)	PS-1 (90)	PS-2 (90)	PS-2 (90)	PS-4 (90)	PS-7 (90)	PS-15 (90)	PS-20 (90)	PS-23 (90)
架橋剤 (g)	MB-70 (10)	OH-6 (20)	OH-7 (20)	OH-8 (10)	OH-9 (20)	OH-13 (10)	OH-10 (10)	OH-22 (10)	OH-28 (20)
触媒 (g)	RG-12 (7)	-	-	-	-	RG-12 (5)	-	RG-12 (5)	-
露光条件	-	-	-	193nm 500mJ	-	-	-	-	-
ホステータ 条件	180℃ 2min	180℃ 1min	180℃ 1min	180℃ 1min	180℃ 2min	180℃ 2min	170℃ 1min	190℃ 3min	170℃ 1min
吸収強度	0.45	0.55	0.60	0.65	0.70	0.60	0.66	0.50	0.55
EL溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ERR(P/R)	8	10	13	11	12	15	15	14	12
ERR(P/S)	0.07	0.10	0.07	0.2	0.04	0.09	0.05	0.08	0.03

[0610]

[表32]

	実 施 例								
	70-18	70-19	70-20	70-21	70-22	70-23	70-24	70-25	70-26
※ リソソ (g)	PS-1 (90)	PS-2 (90)	PS-2 (90)	PS-4 (90)	PS-7 (90)	PS-15 (90)	PS-20 (90)	PS-23 (90)	PS-28 (90)
架橋剤 (g)	EP-1 (20)	EP-3 (10)	EP-10 (20)	EP-11 (10)	EP-8 (20)	AM-1 (10)	AM-12 (10)	AM-13 (10)	P0-1 (10)
触媒 (g)	-	AG-7 (3)	AG-7 (3)	AG-7 (3)	RG-12 (5)	RG-12 (5)	RG-12 (5)	RG-12 (5)	-
露光条件	-	193nm 100mJ	193nm 100mJ	193nm 100mJ	-	-	-	-	193nm 100mJ
※ ストパー 条件	180℃ 1min	150℃ 1min	150℃ 1min	150℃ 2min	180℃ 2min	140℃ 1min	150℃ 3min	150℃ 1min	150℃ 2min
吸収強度	0.45	0.60	0.45	0.60	0.60	0.70	0.55	0.55	0.45
EL溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ERR(P/R)	15	15	11	12	15	15	15	12	8
ERR(P/S)	0.10	0.08	0.2	0.10	0.09	0.05	0.08	0.03	0.07

【0611】

\*20\*【表33】

	実 施 例								
	70-27	70-28	70-29	70-30	70-31	70-32	70-33	70-34	70-35
※ リソソ (g)	PS-1 (90)	PS-2 (90)	PS-2 (90)	PS-4 (90)	PS-7 (90)	PS-15 (90)	PS-20 (90)	PS-1 (10)	MB-86 (10)
架橋剤 (g)	SC-1 (10)	SC-2 (10)	SC-3 (10)	SC-7 (10)	SC-3 (10)	SC-7 (10)	SC-13 (10)	MB-85 (3)	-
触媒 (g)	-	RG-12 (5)	RG-12 (5)	-	-	-	-	RG-12 (1)	RG-12 (0.1)
露光条件	-	193nm 500mJ	193nm 500mJ	-	-	-	-	-	-
※ ストパー 条件	200℃ 1min	150℃ 1min	180℃ 1min	190℃ 2min	180℃ 2min	170℃ 1min	180℃ 3min	150℃ 1min	150℃ 1min
吸収強度	0.35	0.55	0.45	0.45	0.60	0.56	0.55	0.75	0.75
EL溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
ERR(P/R)	10	15	11	12	15	15	15	20	20
ERR(P/S)	0.10	0.08	0.2	0.10	0.09	0.05	0.08	0.08	0.08

## 実施例71

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に実施例70-2のポリシラン〔PS-1〕、架橋剤〔MB-7〕および触媒としてBTTB〔RG-12〕を含む溶液を塗布し、ベークして膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。表30に記載した条件でポリシランを架橋させて不溶化した。このポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で1

20秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像し、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面をSEM観察したところ、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状は認められなかった。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングしたところ、垂直な側壁を持つポリシラン膜のパターンが形成できた。この上部にはレジストが残っており、十分なエッチング速度比を持つことがわかった。次に、ポリシラン膜パターンをマスクとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10scc

m、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。ポリシラン膜のエッチング耐性は十分であり、垂直な側壁を持つSiO<sub>2</sub>膜パターンが得られた。また、残ったポリシラン膜は有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で容易に剥離することができた。

#### 【0612】比較例9

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上に実施例70-2のポリシラン [PS-1]、架橋剤[MB-7]および触媒としてBTB[RG-12]を含む溶液を塗布し、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。架橋による不溶化処理を行わずに、ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、89℃で120秒間ベークして250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、98℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像したところ、ポリシラン-レジスト界面に不溶化層が形成され、解像度が低下した。

#### 【0613】実施例72

下記表に示すように、ポリシラン、架橋剤、触媒、導電性物質を溶媒100gに溶解した溶液を調製した。これらを用いて以下のような6つの処理方法のうちいずれかでSiO<sub>2</sub>膜パターンを形成し、エッチングマスクとしてのポリシランの性能を調べた。これらの結果を表34～表37に示す。

#### 【0614】処理方法[1]

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

#### 【0615】処理方法[2]

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。レジストを50μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光した後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

#### 【0616】処理方法[3]

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。波長350nm以上の紫外線を照射しながら、レジストを50μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光した後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

#### 【0617】処理方法[4]

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した。波長350nm以上の紫外線を照射しながら、未露光部を50μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光

した。その後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

#### 【0618】処理方法【5】

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザーを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

#### 【0619】処理方法【6】

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポリシラン溶液を塗布し、所定

の条件でベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。このベークにより架橋可能なポリシランは架橋する。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒ベークし、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザーを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でレジストを露光した。波長350nm以上の紫外線を照射しながら、未露光部を50μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光した。その後、100℃で120秒ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像してレジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとして、波長350nm以上の紫外線を照射しながら、HBr流量50sccm、真空度80mTorr、励起電力200Wの条件でポリシラン膜をエッチングした。ポリシラン膜パターンをマスクとしてC、F、流量50sccm、CO流量10sccm、Ar流量100sccm、O<sub>2</sub>流量3sccm、真空度10mTorr、励起電力200Wの条件でSiO<sub>2</sub>膜をエッチングした。残ったポリシラン膜を有機アルカリ水溶液または希フッ酸水溶液で剥離した。

【0620】なお、チャージアップは、ITO電極が形成された基板上にポリシランを塗布しベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した後、コロナチャージにより帯電させて表面電位を測定することにより評価した。

【0621】いずれの場合にも、レジストパターンの側壁に定在波による波打ち現象は見られなかった。また、ポリシランおよびSiO<sub>2</sub>のパターンは表に示したサイズで垂直な側壁を有していた。さらに、350nm以上の紫外線を照射しながらEB露光した場合には、チャージアップが認められず、寸法精度は20nm以内であった。

#### 【0622】

【表34】

	実 施 例							
	72-1	72-2	72-3	72-4	72-5	72-6	72-7	72-8
ポリシラン (g)	PS-1 (10)	LPS-1 (10)	LPS-10 (10)	PS-1 (7)	PS-1 (7)	PS-3 (10)	PS-11 (10)	PS-1 (10)
架橋剤 (g)	-	-	-	ナフトールホラック (3)	ビスクレイミト (3)	EP-1 (3)	PS-22 (4)	-
触媒 (g)	RG-12 (1)	-	-	Ph <sub>3</sub> P (0.01)	RG-1 (0.01)	-	-	RG-12 (1)
導電性物質 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-
溶媒 (g)	キシレン (100)	キシレン (100)	キシレン (100)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)
ポストヘーク 条件	200℃ 5min	150℃ 3min	150℃ 3min	200℃ 5min	200℃ 5min	200℃ 5min	200℃ 5min	200℃ 5min
処理方法	1	1	2	2	1	2	1	2
溶解性	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	PGMEA 不溶	PGMEA 不溶
チャージアップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
パターン寸法 (μm)	0.28	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
寸法制御性	-	-	-	-	-	-	-	-

【0623】

\* \* 【表35】

	実 施 例							
	72-9	72-10	72-11	72-12	72-13	72-14	72-15	72-16
ポリシラン (g)	PS-55 (10)	PS-56 (10)	PS-56 (10)	MB-86 (10)	PS-29 (10)	PS-33 (10)	PS-11 (10)	PS-49 (10)
架橋剤 (g)	PS-22 (10)	EP-1 (5)	MB-85 (3)	-	-	-	-	-
触媒 (g)	AIBN (0.2)	-	RG-12 (1)	RG-12 (1)	RG-12 (1)	-	-	-
導電性物質 (g)	-	-	-	-	CM-18 (1)	C60 (0.1)	CM-18 (1)	CM-42 (1)
溶媒 (g)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)	トルエン (100)	トルエン (100)	シクロヘキサノン (100)	キシレン (100)	シクロヘキサノン (100)	シクロヘキサノン (100)
ポストヘーク 条件	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min
処理方法	1	3	3	1	4	4	4	4
溶解性	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶
チャージアップ	あり	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし
パターン寸法 (μm)	0.25	0.22	0.18	0.22	0.25	0.16	0.22	0.22
寸法制御性	-	-	-	-	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm

【0624】

【表36】

	実 施 例							
	72-17	72-18	72-19	72-20	72-21	72-22	72-23	72-24
ホリソラン (g)	PS-54 (10)	PS-59 (10)	PS-49 (10)	PS-49 (10)	PS-55(6) PS-79(4)	PS-79 (10)	PS-13 (7)	MB-85 (10)
架橋剤 (g)	-	-	-	-	-	-	エポキシ	-
触媒 (g)	-	-	-	-	-	-	OM-1 (0.01)	RG-12 (1)
導電性物質 (g)	CM-47 (1)	C70 (1)	RG-34 (1)	ジシアノ トレン(1)	CM-47 (0.15)	CM-70 (0.5)	TCNQ (1)	C60 (0.1)
溶媒 (g)	ジクロロベンゼン (100)	アニソール (100)	アニソール (100)	アニソール (100)	キシレン (100)	キシレン (100)	キシレン (100)	アニソール (100)
ホステーク 条件	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min
処理方法	4	4	4	4	4	5	4	4
溶解性	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶
チャージアップ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
パターン寸法 (μm)	0.18	0.16	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
寸法制御性	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm

【0625】

\* \* 【表37】

	実 施 例					
	72-25	72-26	72-27	72-28	72-29	72-30
ホリソラン (g)	PS-13 (5)	PS-32 (5)	PS-55(6) PS-79(4)	PS-79 (10)	LPS-1 (10)	LPS-12 (10)
架橋剤 (g)	MB-87 (5)	MB-86 (5)	-	-	-	-
触媒 (g)	RG-12 (1)	RG-12 (1)	-	-	-	-
導電性物質 (g)	C70 (0.01)	C60 (0.2)	CM-47 (0.1)	CM-70 (0.5)	CM-43 (1)	C60 (0.1)
溶媒 (g)	アニソール (100)	アニソール (100)	キシレン (100)	キシレン (100)	キシレン (100)	キシレン (100)
ホステーク 条件	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min	160℃ 5min
処理方法	5	4	4	4	4	6
溶解性	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶	EL 不溶
チャージアップ	なし	なし	なし	なし	なし	なし
パターン寸法 (μm)	0.18	0.20	0.18	0.18	0.18	0.18
寸法制御性	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm	<20nm

比較例10

シリコンウェーハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にポジ型化学増幅レジストTDU

R-P007を塗布し、90℃で120秒間ベークして、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜を50μC/cm<sup>2</sup>の露光量でEB露光した後、10

0℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像したところ、パターン寸法誤差は100nmであった。

#### 【0626】比較例11

シリコンウェハ上に膜厚500nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。SiO<sub>2</sub>膜上にクレゾールノボラック樹脂の溶液を塗布し、200℃で30分間ベークして架橋させた。クレゾールノボラック膜上にポジ型化学増幅レジストTDUR-P007を塗布し、90℃で120秒間ベークして、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。KrFエキシマレーザを光源とする縮小露光型ステッパーを用い、マスクを通して30mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、100℃で120秒間ベークした。0.21規定のTMAH現像液で現像したが、裾引きの大きいパターンが得られた。

#### 【0627】実施例74

シリコンウェハ上に膜厚500nmのSiN膜をLPCVD法で成膜した。このSiN膜上に、合成例20で合成した平均分子量5000の有機シリコンナノクラスター構造を有するポリシラン10gをトルエン90gに溶解して調製した溶液を塗布し、120℃で120秒間ベークして、膜厚250nmのポリシラン膜を形成した。波長248nmでのポリシラン膜の複素屈折率を分光エリブソで測定したところ、 $n=2.08$ 、 $k=0.36$ であった。ポリシラン膜上にポジ型化学増幅レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベークを行い、膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

【0628】次に、KrFエキシマレーザを光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量30mJ/cm<sup>2</sup>）、98℃で120秒間ベークした後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmライン・アンド・スペースのレジストパターンを形成した。このレジストパターンの膜厚は230nmであった。レジストパターンのプロファイルは断面SEMで観察したところ、側壁には定在波による波打ち形状は見られなかった。

【0629】このレジストパターンをマスクとして用い、マグネトロンRIE装置により、HBr流量20sccm、励起電力300W、真空度30mTorrの条件で、ポリシラン膜をエッチングした。この途中で、レジストパターンがなくなることはなかった。ポリシラン膜の加工形状は垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれもなかった。エッチング終了後に残ったレジスト膜厚は100nmであった。

【0630】上記と同様のエッチング条件で、単独のレジスト膜およびポリシラン膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が25nm/min、ポリシラン膜が200nm/minであり、ポリシラン膜のエ

ッチングレートがレジスト膜より8.0倍速いことがわかった。

【0631】レジストパターンおよびポリシラン膜パターンをマスクとして用いて、マグネトロンRIE装置により、CF<sub>4</sub>流量30sccm、Ar流量160sccm、励起電力350W、真空度3mTorrの条件でSiN膜をエッチングした。この途中でポリシラン膜がなくなることはなかった。SiN膜の形状は、垂直で異方性が良好であり、エッチング前のレジストパターン寸法とのずれはなかった。

【0632】このエッチング条件で、単独のレジスト膜、ポリシラン膜およびSiN膜のエッチングレートを測定したところ、レジスト膜が45nm/min、ポリシラン膜が17nm/min、SiN膜が230nm/minであった。SiN膜のエッチングレートはポリシラン膜の13.0倍、レジスト膜の5.1倍であった。ポリシラン膜がレジスト膜よりもドライエッチング耐性があることがわかる。このため、エッチング前のレジストパターン寸法とずれることなく、かつ垂直に異方性よく、SiN膜をエッチングすることができたものと考えられる。

#### 【0633】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、保存安定性に優れ、有機溶媒に可溶で塗布法により容易に薄膜にすることができ、機械的強度および耐熱性に優れた薄膜が得られる有機ケイ素ポリマーを提供できる。本発明の有機ケイ素ポリマーはエッチングマスクとして使用することができ、露光時に反射防止機能を示し、レジストに対するエッチング速度比が大きく、しかもドライエッチング耐性にも優れている。このため、レジストの膜厚を薄くしてシリコン系絶縁膜を制御性よく加工することが可能になる。また本発明によれば、エッチングマスクとして用いる有機ケイ素ポリマー膜上にレジスト溶液を塗布してレジスト膜を形成する際に有機ケイ素ポリマーとレジストとのミキシングを防止することもできる。さらに、有機ケイ素ポリマー膜に導電性を与えることにより、半導体デバイスの製造プロセスにおける荷電粒子を用いた加工工程でチャージアップに起因する問題を解消することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来のエッチングマスク材料を用いて得られるレジストパターンの形状を示す図。

【図2】従来のエッチングマスク材料を用いて得られるエッチングマスクのパターンの形状を示す図。

【図3】本発明の有機ケイ素ポリマーをエッチングマスクとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

【図4】本発明の有機ケイ素ポリマーをエッチングマスクとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

【図5】本発明の有機ケイ素ポリマーをレジストとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。



359

【図6】実施例2におけるレジスト／ポリシラン界面での反射率を示す図。

【図7】実施例2におけるレジストパターン寸法のレジスト膜厚依存性を示す図。

【図8】実施例2におけるレジストパターン寸法の酸化シリコン膜厚依存性を示す図。

【図9】実施例4におけるレジストパターン寸法のレジスト膜厚依存性を示す図。

【図10】実施例6におけるレジストパターン寸法の酸化シリコン膜厚依存性を示す図。

【図11】ポリスルホンをエッチングマスクとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

\*

360

\*【図12】実施例17のポリシラン膜の膜厚方向のO/Si比を示す図。

【図13】実施例18のポリシランをエッチングマスクとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

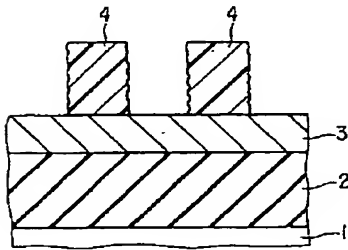
【図14】実施例31のポリシランをレジストとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

【図15】実施例38のポリシランをレジストとして用いた酸化シリコン膜の加工工程を示す図。

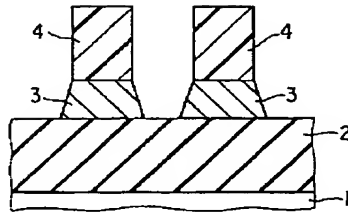
【符号の説明】

11…シリコン基板 12…絶縁膜 13…有機ケイ素ポリマー膜 14…レジスト膜

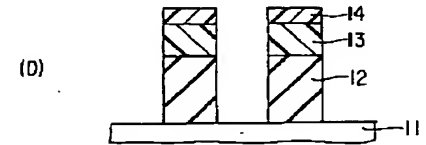
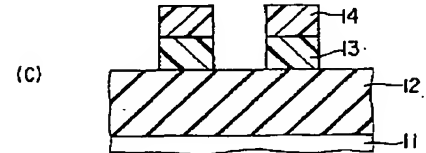
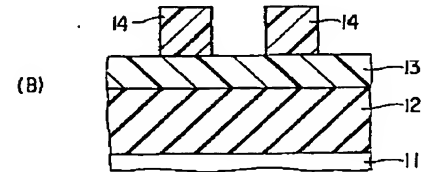
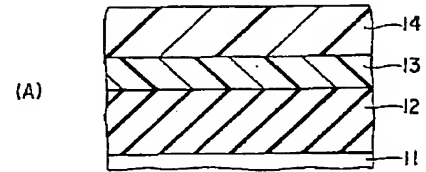
【図1】



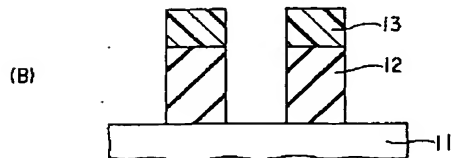
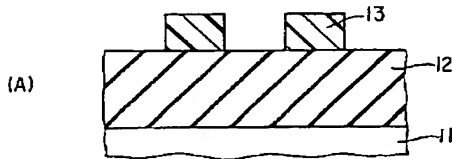
【図2】



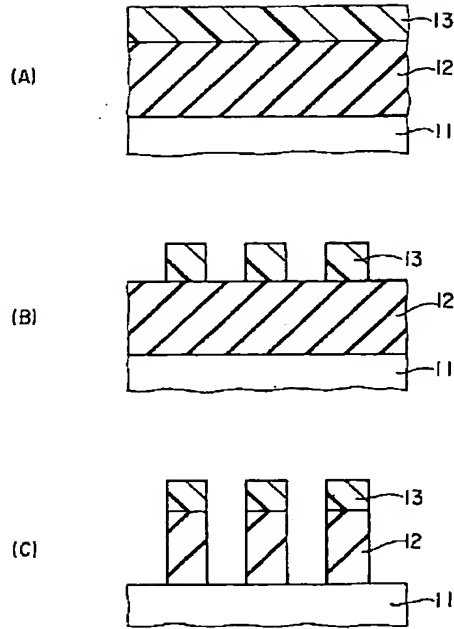
【図3】



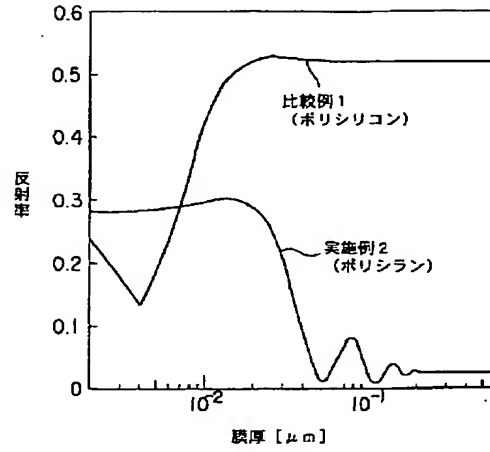
【図4】



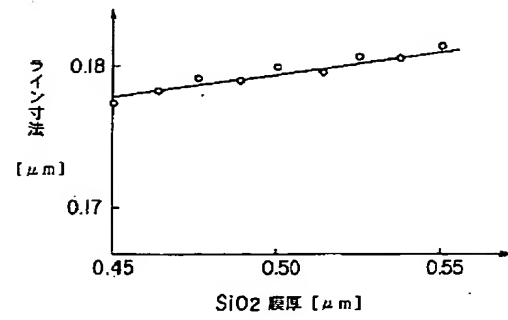
【図5】



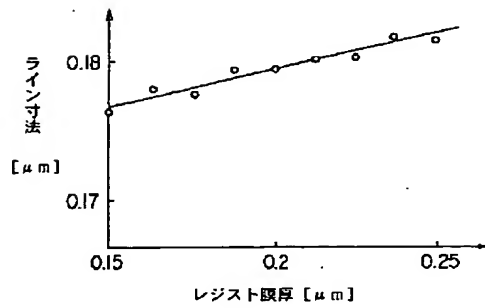
【図6】



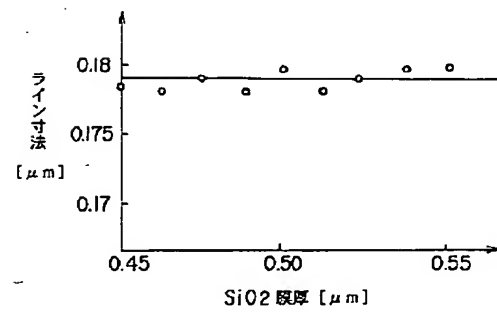
【図8】



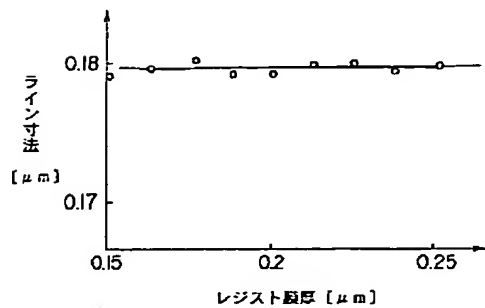
【図7】



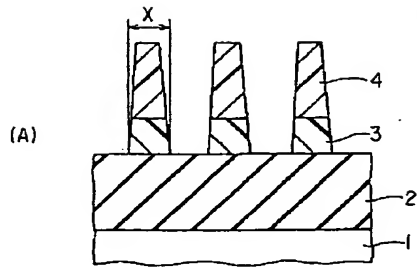
【図10】



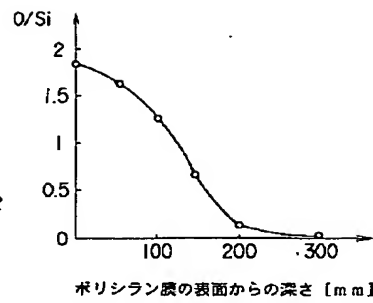
【図9】



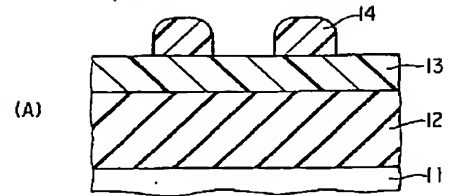
【図 11】



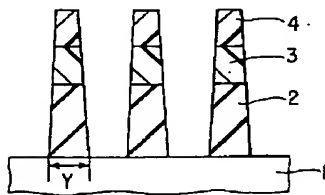
【図 12】



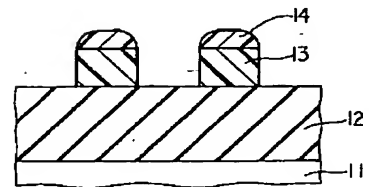
【図 13】



(B)



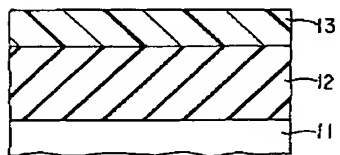
(B)



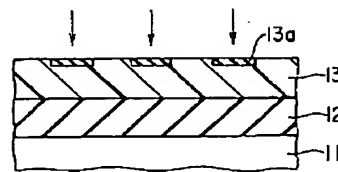
【図 15】

【図 14】

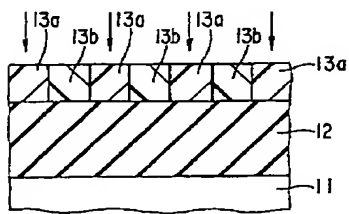
(A)



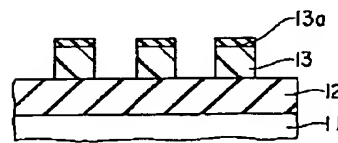
(A)



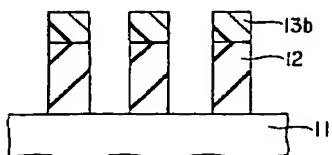
(B)



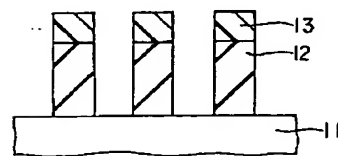
(B)



(C)



(C)



## フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 康彦  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 三吉 靖郎  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 後河内 透  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 吉川 佐和子  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 松山 日出人  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 大西 廉伸  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 平岡 俊郎  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 成田 雅貴  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年12月11日(2001.12.11)

【公開番号】特開平 11-60735  
 【公開日】平成11年3月5日(1999.3.5)  
 【年通号数】公開特許公報 11-608  
 【出願番号】特願平 9-336655  
 【国際特許分類第7版】

C08G 77/60  
 G03F 7/075 511

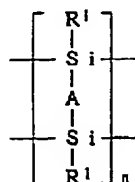
【F I】  
 C08G 77/60  
 G03F 7/075 511

【手続補正書】  
 【提出日】平成13年5月30日(2001.5.30)

【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【特許請求の範囲】

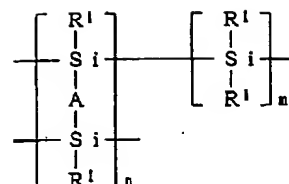
【請求項1】 下記一般式〔LSP-1〕で表される繰り返し単位  
 【化1】



〔LSP-1〕

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され、同一でも異なってもよい。)を有することを特徴とするポリシラン。

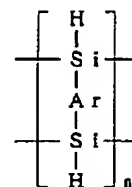
【請求項2】 下記一般式〔LSP-II〕で表される繰り返し単位  
 【化2】



〔LSP-II〕

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよい。)を有する共重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリシラン。

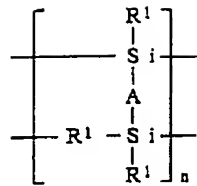
【請求項3】 下記一般式〔LSP-III〕で表される繰り返し単位  
 【化3】



〔LSP-III〕

(ここで、Arは置換または非置換のアリール基およびヘテロ芳香族基から選択される。)を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリシラン。

【請求項4】 下記一般式〔LSP-V〕で表される繰り返し単位  
 【化4】



[LPS-V]

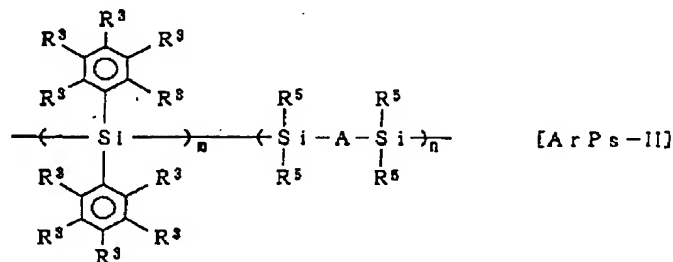
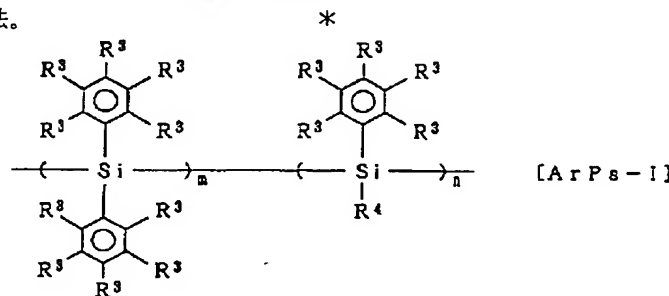
(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なってもよい。)を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリシラン。

【請求項5】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーが請求項1乃至4記載のポリシランからなることを特徴とするパターン形成方法。

\*【請求項6】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーがポリシラン dendrimer からなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーが下記一般式 [ArPs-I] または [ArPs-II]

【化5】



(ここで、R<sup>3</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数4個以下の炭化水素基、シリル基およびアルコキシシリル基から選択され、R<sup>4</sup>は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数4個以下の炭化水素基およびシリル基から選択され、R<sup>5</sup>は水素原子ならびに置換または非置換のアリール基および炭素数4個以下の炭化水素基から選択され、mおよびnは正の整数である。)で表される繰り返し単位を有するポリシランからなることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に有機ケイ素ポリマー膜を形成する工程と、有機ケ

イ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備し、前記有機ケイ素ポリマーが主鎖にシラシクロペンタジエン骨格を有するものであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上にヒドロキシメチルフェニル基またはそのヒドロキシシリル基を保護基でキャップした置換基を有するポリシラン膜を形成し光または熱により有機ケイ素ポリマー膜を

架橋させる工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に光環化可能な置換基を有するポリシラン膜を形成し光により有機ケイ素ポリマー膜を架橋させる工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 11】 基板上に絶縁層を形成する工程と、絶縁層上に架橋剤または架橋剤および反応促進剤を添加した有機ケイ素ポリマー膜を形成し光または熱により有機ケイ素ポリマー膜を架橋させる工程と、有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをマスクとして有機ケイ素ポリマー膜をエッチングする工程と、レジストパターンおよび有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして絶縁層をエッチングする工程とを具備したことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 12】 基板上に、絶縁膜、有機ケイ素ポリマー膜、およびレジスト膜を形成し、レジスト膜の露光および現像ならびに荷電粒子を用いた加工によりパターンを形成する方法において、前記有機ケイ素ポリマー膜に導電性物質を添加することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 13】 a) 基板上に絶縁層または導電層を形成し、

b) 前記絶縁層または導電層上に架橋剤を含む有機ケイ素ポリマー膜を形成し、

c) 光または熱により前記有機ケイ素ポリマー膜を架橋反応させ、

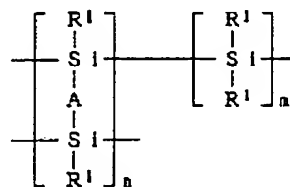
d) 前記有機ケイ素ポリマー膜上にレジストパターンを

形成し、

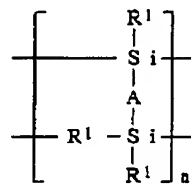
e) 前記レジストパターンをマスクとして前記有機ケイ素ポリマー膜をエッチングして有機ケイ素ポリマー膜パターンを形成し、

f) 前記レジストパターンおよび前記有機ケイ素ポリマー膜パターンをマスクとして前記絶縁層または導電層をエッチングするパターン形成方法であって、前記有機ケイ素ポリマー膜は、下記一般式 [LPS-II] および [LPS-V] からなる群より選択される繰り返し単位を有するポリシランコポリマー

【化 6】



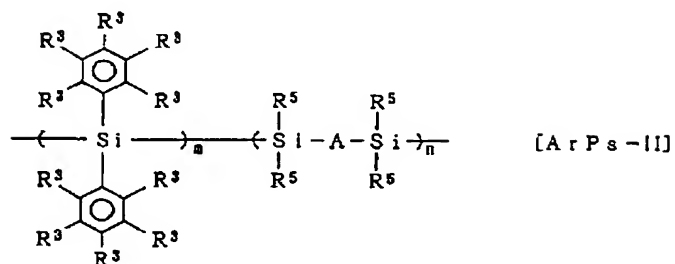
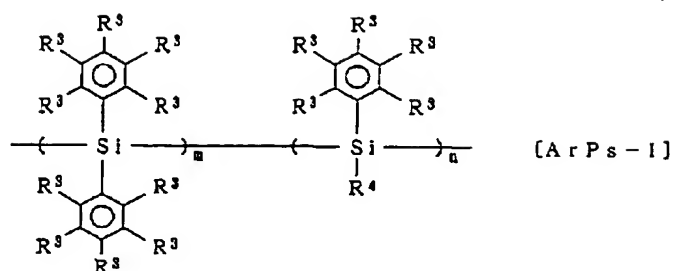
[LPS-II]



[LPS-V]

(ここで、Aは2価の有機基、R<sup>1</sup> は水素原子ならびに置換または非置換の炭化水素基およびシリル基から選択され同一でも異なっているもよい。)、下記一般式 [ArPs-I] および [ArPs-II] からなる群より選択される繰り返し単位を有するポリシランコポリマー

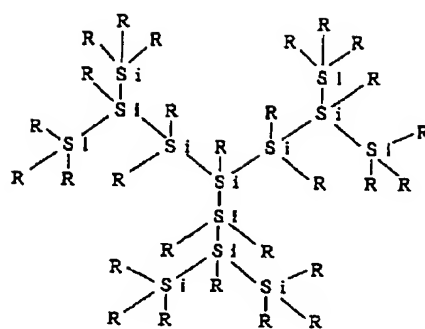
【化 7】



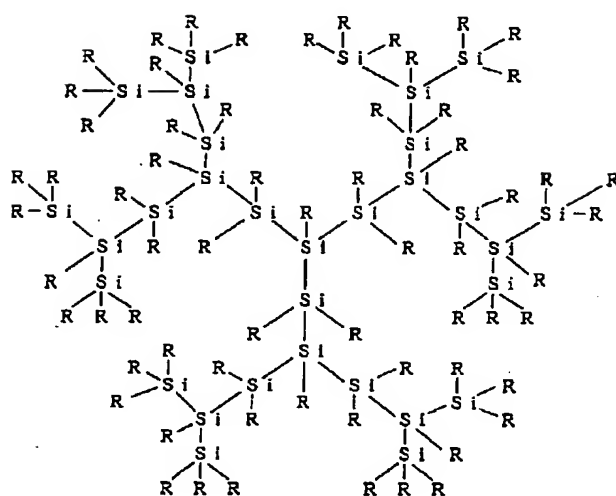
(ここで、 $\text{R}^3$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数4個以下の炭化水素基、シリル基およびアルコキシル基から選択され、 $\text{R}^4$  は水素原子ならびに置換または非置換の炭素数4個以下の炭化水素基およびシリル基から選択され、 $\text{R}^5$  は水素原子ならびに置換または非置換のアリール基および炭素数4個以下の炭化水素基から

選択され、 $m$ および $n$ は正の整数である。)、および下記一般式 [PSD-I] または [PSD-II] で表されるポリシランデンドリマー  
【化8】





[PSD-1]



[PSD-II]

(ここで、Rは置換または非置換の炭化水素基である。) からなる群より選択されることを特徴とするバタ

ーン形成方法。